QUIMICA FUNDAMENTAL

Donald H. Andrews y Richard J. Kokes

Segunda edición

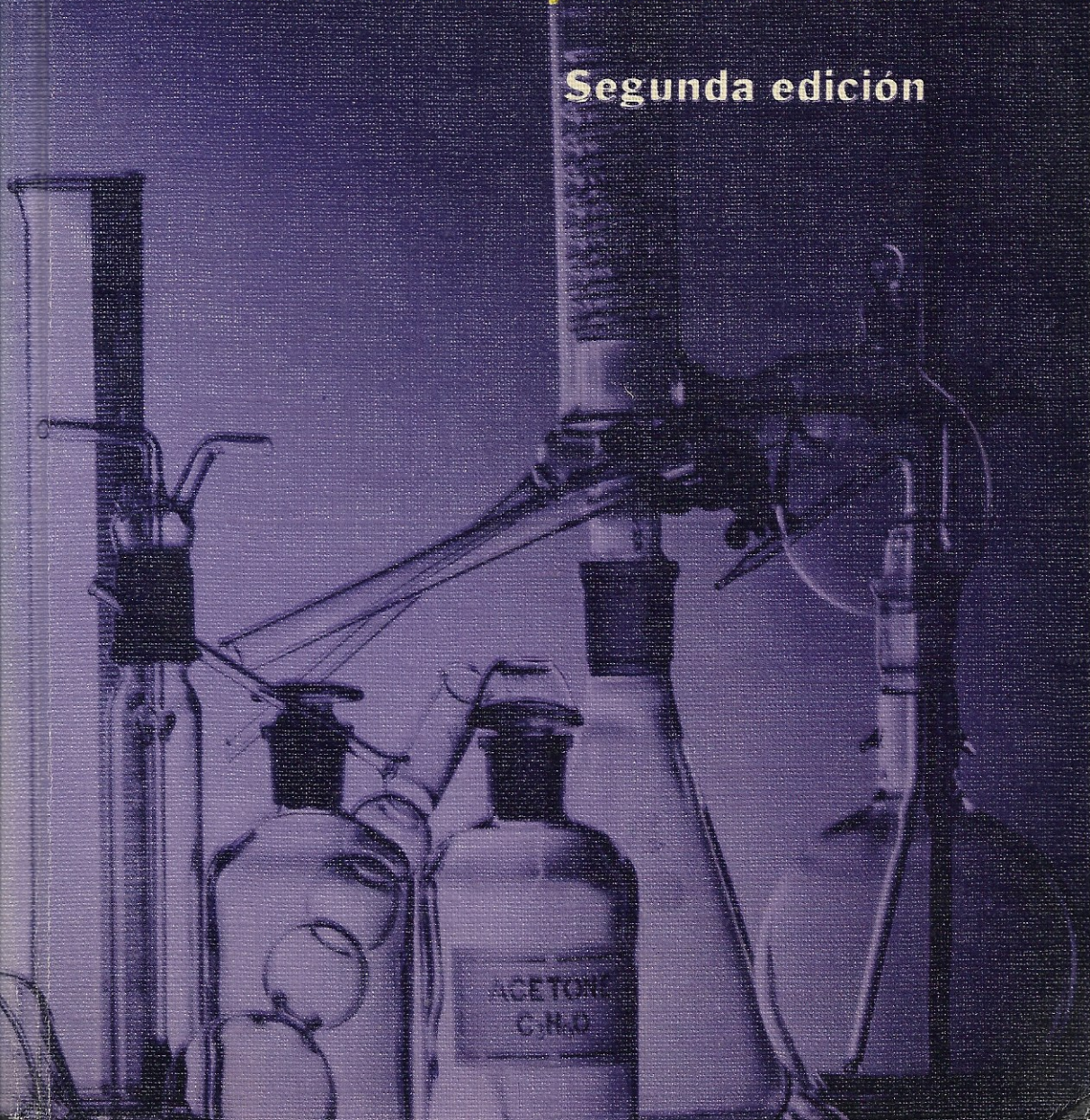


TABLA DE PÈSOS ATOMICOS

(Basada sobre carbono-12)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	(227)*
Aluminio	Al	13	26.9815
Americio	Am	95	(243)*
Antimonio	Sb	51	121.75
Argón	Ar	18	39.948
Arsénico	As	33	74.9216
Astatinio	At	85	(210)*
Azufre	S	16	32.064[a]
Bario	Ba	56	137.34
Berilio	Be	4	9.0122
Berkelio	Bk	97	(247)*
Bismuto	Bi	83	208.980
Boro	B	5	10.811[a]
Bromo	Br	35	79.909[b]
Cadmio	Cd	48	112.40
Calcio	Ca	20	40.08
Californio	Cf	98	(251)*
Carbono	C	6	12.01115[a]
Cerio	Ce	58	140.12
Cesio	Cs	55	132.905
Cinc	Zn	30	65.37
Cloro	Cl	17	35.453[b]
Cromo	Cr	24	51.996[b]
Cobalto	Co	27	58.9332
Cobre	Cu	29	63.54
Curio	Cm	96	(247)*
Disprosio	Dy	66	162.50
Einstenio	Es	99	(254)*
Erbio	Er	68	167.26
Escandio	Sc	21	44.956
Estaño	Sn	50	118.69
Estroncio	Sr	38	87.62
Europio	Eu	63	151.62
Fermio	Fm	100	(253)*
Flúor	F	9	18.9984
Fósforo	P	15	30.9738
Francio	Fr	87	(223)*
Gadolinio	Gd	64	157.25
Galio	Ga	31	69.72
Germanio	Ge	32	72.59
Hafnio	Hf	72	178.49
Helio	He	2	4.0026
Hierro	Fe	26	55.847[b]
Hidrógeno	H	1	1.00797[a]
Holmio	Ho	67	164.930
Indio	In	49	114.82
Iridio	Ir	77	192.2
Iterbio	Yb	70	173.04
Itrio	Y	39	88.905
Kripton	Kr	36	83.80
Lantano	La	57	138.91
Lawrencio	Lw	103	257
Litio	Li	3	6.939
Lutecio	Lu	71	174.97
Magnesio	Mg	12	24.312
Manganeso	Mn	25	54.9381
Mendelevio	Md	101	(256)*
Mercurio	Hg	80	200.59
Molibdeno	Mo	42	95.94
Niobio	Nb	41	92.906
Neodimio	Nd	60	144.24
Neón	Ne	10	20.183
Neptunio	Np	93	(237)*
Níquel	Ni	28	58.71
Nitrógeno	N	7	14.0067
Nobelio	No	102	(254)*
Oro	Au	79	196.967
Osmio	Os	76	190.2
Oxígeno	O	8	15.9994[a]
Paladio	Pd	46	106.4
Plata	Ag	47	107.870[b]
Platino	Pt	78	195.09
Plomo	Pb	82	207.19
Plutonio	Pu	94	(242)*
Polonio	Po	84	(210)*
Potasio	K	19	39.102
Praseodimio	Pr	59	140.907
Prometio	Pm	61	(147)*
Protactinio	Pa	91	(231)*
Radio	Ra	88	(226)*
Radón	Rn	86	(222)*
Renio	Re	75	186.2
Rodio	Rh	45	102.905
Rubidio	Rb	37	85.47
Rutenio	Ru	44	101.07
Samario	Sm	62	150.35
Selenio	Se	34	78.96
Silicio	Si	14	28.086[a]
Sodio	Na	11	22.9898
Talio	Tl	81	204.37
Tántalo	Ta	73	180.948
Tecnecio	Tc	43	98
Teluro	Te	52	127.60
Terbio	Tb	65	158.924
Titanio	Ti	22	47.90
Torio	Th	90	232.038
Tulio	Tm	69	168.934
Tungsteno	W	74	183.85
Uranio	U	92	238.03
Vanadio	V	23	50.942
Xenón	Xe	54	131.30
Yodo	I	53	126.9044
Zirconio	Zr	40	91.22

[a] El peso atómico cambia debido a las variaciones naturales en la composición isotópica del elemento. Los intervalos observados son boro, ± 0.003; carbono, ± 0.00005; hidrógeno, ± 0.00001; oxígeno, ± 0.0001; silicio, ± 0.001; azufre, ± 0.003.

[b] Se cree que el peso atómico tiene una incertidumbre experimental de la siguiente magnitud: bromo, ± 0.002; cloro, ± 0.001; cromo, ± 0.001; hierro, ± 0.003; plata, ± 0.003. Para otros elementos se cree que el último dígito es probable hasta ± 0.5.

Reimpreso con permiso de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada y la Butterworths Scientific Publications.

* Número de masa según la tabla de isótopos.

Este libro es el primer texto de química que llena los requisitos necesarios de los estudiantes que han completado los nuevos planes del Bachillerato Americano (programas de química CHEM y CBA y de física PSSC) y servirá ampliamente a los de habla española.

En él, la teoría cuántica que (también podría decirse: los cuantos) ha sido desarrollada desde una perspectiva histórica a través de la discusión de la radiación del cuerpo negro, la teoría de Bohr y el principio de incertidumbre de Heisenberg.

La potencia de las reacciones se ha presentado como un ajuste o equilibrio entre los factores de energía y de probabilidad, asociada a la entropia.

La nueva tabla de pesos atómicos se basa en el carbono 12, tal como ha sido establecida por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

Se ha introducido un método abreviado para desarrollar las estructuras electrónicas de los átomos que ayudará al estudiante a una mejor comprensión del carácter electrónico de los mismos, con los cuales tiene que trabajar y familiarizarse.

Se incluyen cientos de ilustraciones claras e instructivas, y cada capítulo va seguido de interesantes problemas, convenientemente seleccionados, para facilitar una interpretación cuantitativa de la química moderna, y las respuestas a algunos problemas figuran también en el texto, habiendo marcado con una estrella los que se han considerado de más difícil solución.

QUIMICA FUNDAMENTAL

QUIMICA FUNDAMENTAL

Segunda edición

DONALD H. ANDREWS
Distinguido profesor de Química;
Universidad de Florida Atlantic.

RICHARD J. KOKES
Profesor asociado de Química;
Universidad de Johns Hopkins.

EDITORIAL LIMUSA-WILEY, S. A.
MEXICO 1968

Título de la obra en inglés:

FUNDAMENTAL CHEMISTRY

Versión autorizada al español de la segunda edición
publicada en inglés por

© 1962, 1965, JOHN WILEY AND SONS, Inc.
Nueva York, N. Y., E. U. A.

Versión española:

DR. XORGE A. DOMÍNGUEZ, Q. B.

Jefe del Departamento de Química del
Instituto Tecnológico y de Estudios
Superiores de Monterrey, N. L.

Revisión:

DR. FEDERICO GARCÍA JIMÉNEZ

Doctorado en la Universidad Nacional Autónoma de México
Catedrático de Química Orgánica Industrial
e Investigador de Tiempo Completo en el Instituto de
Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

ING. RAÚL MACÍAS MÁRQUEZ

Ingeniero Químico Industrial
Catedrático de Química y Coordinador de los Cursos
de Química en la Escuela Superior de Ingeniería
Mecánica y Eléctrica del Instituto Politécnico
Nacional, México.

Derechos reservados en lengua española:

© 1964, 1968, EDITORIAL LIMUSA-WILEY, S. A.

Arcos de Belem Nº 75. México 1, D. F.

Miembro de la Cámara Nacional de la
Industria Editorial, Reg. Nº 121.

Primera edición: 1964

Primera reimpresión: 1965
Segunda reimpresión: 1967

Segunda edición: 1968

Impreso en México

A ELIZABETH H. ANDREWS Y MARIAN T. KOKES

Prólogo

Al preparar la segunda edición de esta obra, fue necesario revisar cuidadosamente la primera, no a causa de un cambio de objetivos, sino debido a que la experiencia académica indicó que las metas deseadas podrían lograrse mejor modificando la presentación de los temas. De acuerdo con ello, esta edición incluye casi todos los asuntos de la anterior, pero expuestos de distinto modo, especialmente en la primera mitad del texto. A continuación se cita la mayoría de los cambios efectuados:

Se ha eliminado la notación de diferencias finitas y en todo el texto se ha usado la notación del cálculo clásico.

Se le ha dado más énfasis al método inductivo que al deductivo, siempre que el espacio lo ha permitido.

Se ha intentado utilizar el mínimo de temas eliminando la falsa erudición, en provecho de la utilidad de las predicciones.

El material de estudio se ha reordenado a fin de presentar antes la introducción al equilibrio iónico en solución, para facilitar el desarrollo de los cursos de análisis cualitativo o cuantitativo impartidos en el segundo semestre.

Algunos temas se han cambiado de número de capítulo con objeto de explicarlos en forma más lógica y aminorar las repeticiones.

Los lectores que estén familiarizados con la primera edición notarán que se han efectuado algunos cambios importantes, por ejemplo, los capítulos respecto a gases y termodinámica son totalmente nuevos, y el que trata acerca del enlace covalente se ha modificado básicamente a fin de darle más atención a los compuestos inorgánicos. Asimismo, el apéndice se ha cambiado en su totalidad y en esta edición los fundamentos matemáticos y físicos aparecen en el apéndice y no en el capítulo 2.

Además de estas importantes modificaciones, se han añadido ciertos temas nuevos y se ha abreviado el examen de otros, y en todo el texto el propósito ha sido presentar los tópicos en forma concisa, aprovechando para agregar problemas donde se consideró necesario. No obstante, al realizar los cambios citados, se ha tratado de mantener las normas de la primera edición; de acuerdo con ello, creemos que la presente supera básicamente a la anterior.

Son tantas las personas que contribuyeron en diversas formas en este libro, que es imposible incluir a cada una; por consiguiente, nuestro más sincero agradecimiento, tanto a los que colaboraron en forma personal como a los que lo hicieron por correspondencia.

DONALD H. ANDREWS
RICHARD J. KOKES

Enero, 1965.

Contenido

CAPITULO 1. LA ARQUITECTURA DEL ATOMO 17

La naturaleza de un modelo, *20*
Elementos químicos, *22*

CAPITULO 2. EL NUCLEO 31

Partículas fundamentales, *31*
Experimento de Rutherford y naturaleza del átomo, *33*
Núcleo y masa atómica, *36*
Cambios nucleares y ecuaciones, *38*
Radiactividad, *39*

CAPITULO 3. ESTRUCTURA ATOMICA 49

Teoría ondulatoria, *50*
Teoría cuántica, 1900-1910, *54*
Teoría cuántica, 1910-1920, *55*
Teoría cuántica, 1924-?, *59*
Teoría moderna del átomo de hidrógeno, 1924-?, *66*
Teoría ondulatoria de los elementos, *70*
Relaciones periódicas, *75*

CAPITULO 4. ECUACIONES QUIMICAS Y ESTEQUIOMETRIA 83

Símbolos químicos, *83*
Ecuaciones químicas, *85*
Peso atómico, *88*
Mol y átomo gramo, *90*
Estequiometría, *92*

CAPITULO 5. ENLACE QUIMICO 97

Enlace iónico, *97*
Enlace covalente, *101*
Moléculas poliatómicas, *109*
Regla del octeto, *114*
Resonancia, *116*
Polaridad de los enlaces, *118*
Distancias de enlace y energías de enlace, *121*

Determinación experimental de estructuras, *125*
Número de oxidación, *126*
Resumen, *128*

CAPITULO 6. ENLACE COVALENTE 133

Estructura química del carbono, *133*
Enlaces carbono-carbono, *139*
Isomería, *145*
Estereoquímica de los hidrocarburos saturados, *147*
Compuestos de los elementos más pesados, *151*
Resonancia, *154*

CAPITULO 7. NATURALEZA DE LOS GASES 167

Estados de la materia, *167*
Ley de los gases ideales, *168*
Aplicación de la ley de los gases ideales, *174*
Teoría cinética de los gases, *179*
Temperatura y movimiento molecular, *188*
Gases reales, *195*

CAPITULO 8. ESTRUCTURA CRISTALINA 205

Descripción de los cristales, *206*
Metales, *211*
Cristales iónicos, *213*
Cristales moleculares, *224*
Oxianiones, *227*
Polianiones condensados, *228*
Energía de los cristales, *231*
Determinación de la estructura de los cristales, *233*

CAPITULO 9. LIQUIDOS 239

Energía molecular, *240*
Equilibrio, *246*
Fuerzas intermoleculares, *253*
Equilibrio sólido-gas, *257*
Equilibrio sólido-sólido, *259*

CAPITULO 10. SOLUCIONES (DISOLUCIONES) 265

Disoluciones y mezclas, *265*
Proceso de disolución, *267*
Presión de vapor de las disoluciones, *272*

Unidades de concentración, *274*
Propiedades coligativas de las disoluciones, *277*
Disociación en disolución, *284*
Propiedades coligativas de disoluciones iónicas, *293*

CAPITULO 11. PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA 301

Introducción, *301*
Conceptos básicos de la termodinámica, *302*
Primera ley, 306
Aplicaciones de la primera ley a los gases, *311*
Termoquímica, *323*
Aplicaciones de la termoquímica, *332*

CAPITULO 12. SEGUNDA Y TERCERA LEYES DE LA TERMODINAMICA 343

Introducción, *343*
Segunda ley, *343*
Entropia y probabilidad, *351*
Aplicaciones de la entropia, *357*
Energía libre, *363*
Tercera ley, *370*

CAPITULO 13. EQUILIBRIO QUIMICO 375

Termodinámica del equilibrio, *375*
Cálculos de equilibrio, *387*

CAPITULO 14. EQUILIBRIO EN DISOLUCION 403

Propiedades del agua pura, *403*
Disociación en disoluciones, *406*
Estructura de ácidos y bases, *408*
Reacciones de ácidos y bases, *412*
Equilibrio ácido-base, *416*
Otros equilibrios en disolución, *428*

CAPITULO 15. EQUILIBRIO COMPLEJO EN DISOLUCIONES 435

Complicaciones algebraicas, *435*
Equilibrio en competencia, *436*
Disociaciones sucesivas, *441*
Anfoterismo, *447*
Efecto del pH en la solubilidad, *450*

CAPITULO 16. ELECTROQUIMICA 457

Electrólisis, 457
Pilas de fuerza electromotriz, *462*
Pila termodinámica, *466*
Potenciales de oxidación y reducción, *471*

CAPITULO 17. REACCIONES DE OXIDACION-REDUCCION, 489

Ecuaciones redox, *489*
Aplicaciones analíticas de las reacciones redox, *497*
Mecanismo de las reacciones redox, *501*

CAPITULO 18. CINETICA QUIMICA 505

Velocidades de reacción, *506*
Teoría de la colisión, *510*
Teoría del estado de transición, *515*
Reacciones complejas, *519*
Reacciones en soluciones, *523*
Reacciones heterogéneas, *524*

CAPITULO 19. QUIMICA DE LOS ELEMENTOS DE LOS GRUPOS I, II y III 529

Estructuras electrónicas, *529*
Elementos de los grupos I, II y III, *532*
Química del grupo I, *538*
Química del hidrógeno, *545*
Metales alcalinotérreos (grupo II), *548*
La familia del boro (grupo III), *554*

CAPITULO 20. QUIMICA DE LOS SUBGRUPOS DEL COBRE, CINC, GALIO Y GERMANIO 561

Propiedades en el estado metálico, *561*
Compuestos y química, *567*

CAPITULO 21. QUIMICA DE LOS ELEMENTOS DE LOS GRUPOS V, VI y VII 583

Relaciones horizontales y verticales, *583*
Química de los halógenos, *590*
Química de los elementos del grupo VI, *600*
Química de los elementos del grupo V, *607*

CAPITULO 22. ESTRUCTURA Y REACCIONES DE LOS NO-METALES 623

Alotropía, *623*
Disolventes no acuosos, *627*
Química del amoniaco líquido, *628*
Acidos y bases, *631*
Geometría estructural, *634*

CAPITULO 23. LOS ELEMENTOS DE TRANSICION 641

Naturaleza general, *641*
Subgrupo del escandio, *644*
Los lantánidos, *645*
Los actínidos, *647*
Subgrupo del titanio, *649*
Subgrupo del vanadio, *652*
Familia del cromo, *653*
Familia del manganeso, *655*
Triadas, *655*
La triada del hierro, *657*
La triada del paladio, *660*
La triada del platino, *662*
Propiedades termodinámicas, *664*

CAPITULO 24. NATURALEZA DE LOS METALES Y LAS ALEACIONES 667

El estado metálico, *667*
Aleaciones, *677*
Moléculas deficientes en electrones, *690*

CAPITULO 25. IONES COMPLEJOS 697

Complejos acuosos, *697*
Iones complejos, *669*
Compuestos de coordinación, *701*
Estereoquímica, *702*
Isómeros ópticos, *704*
Estructura electrónica, *707*
Reacciones de los iones complejos, *713*

CAPITULO 26. QUIMICA ORGANICA Y BIOQUIMICA 719

Naturaleza de la química orgánica, *719*
Grupos funcionales, *721*
Algunos aspectos de la bioquímica, *734*

CAPITULO 27. QUIMICA NUCLEAR 747

Partículas fundamentales, *747*
Estructura nuclear, *750*
Transformaciones nucleares, *754*
La radiactividad como un instrumento científico, *763*

APENDICES 769

A.
Física, *771*
B.
Matemáticas, *783*
C.
Unidades, *799*
D.
Exponentes y logaritmos, *803*
E.
Nomenclatura inorgánica, *809*
F.
Nomenclatura orgánica, *813*
G.
Potenciales de oxidación-reducción, *819*
H.
Datos termodinámicos, *823*
I.
Presión de vapor del agua a diferentes temperaturas, *825*

REFERENCIAS 827

INDICE 829

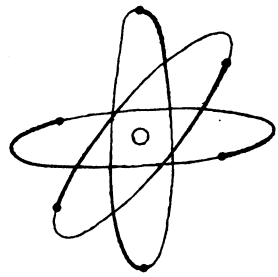
Constantes fundamentales

Símbolo	Nombre	Valor
c	Velocidad de la luz *	2.97925×10^{10} cm seg^{-1}
h	Constante de Planck *	6.6256×10^{-27} erg seg
k	Constante de Boltzmann *	1.38054×10^{-16} erg/° molécula
e	Carga del electrón *	4.80298×10^{-10} ues
	Carga del electrón *	1.60210×10^{19} culombios
m_e	Masa del electrón en reposo *	9.1091×10^{-28} g
m_p	Masa del protón en reposo *	1.67252×10^{-24} g
	Masa del protón en reposo *	1.00727663 u.m.a.
m_n	Masa del neutrón en reposo *	1.008654 u.m.a.
N_0	Número de Avogadro *	6.02252×10^{23} moléculas/mol
R	Constante de los gases	82.055 atm cm^3/° mol
	Constante de los gases	0.082054 lt atm/° mol
	Constante de los gases *	8.3243 julio/° mol
	Constante de los gases	1.9872 cal/° mol
V_0	Constante Volumen estándar del gas *	2.24136×10^4 cm^3/mol
T_0	Punto de congelación del agua (0°C)	273.15° K
	Punto triple del H_2O (Base de la Escala Internacional de Temperaturas)	273.16° K
g	Gravedad estándar	980.665 cm seg
$\mathcal{F}$	Constante de Faraday *	9.64870×10^4 culombios abs/equiv.
	Constante de Faraday	2.3060×10^4 cal/voltio-equivalente
ev	Electrón voltio *	1.60210×10^{-12} erg/molécula
	Electrón voltio	2.3060×10^4 cal/mol

* Los valores de las constantes físicas son las recomendadas por el Comité de Constantes Fundamentales de la Academia Nacional de Ciencias–Oficina Nacional de Investigaciones y publicado en el *Technical News Bulletin of the National Bureau of Standards*, 47, 175 (1963).

1

La arquitectura del átomo



La Química es, fundamentalmente, la ciencia de los átomos, sus estructuras, sus combinaciones y sus interacciones. En la actualidad, hay muchas ramificaciones especializadas de la química, como la orgánica, inorgánica, física, analítica y coloidal, y existen también muchas ramas de la química aplicada. Es justo decir que no importa cuánto se profundice en los diversos aspectos del conocimiento de la química moderna, siempre estaremos tratando con átomos. Por ello, al principio de este estudio de química fundamental examinaremos someramente los aspectos básicos del conocimiento de los átomos.

Los átomos son los adoquines o ladrillos con que está construida toda la materia del universo. En la vida cotidiana estamos familiarizados con muchos tipos de estructuras fabricadas con adoquines. Por ejemplo, las paredes de una iglesia pueden estar construidas de ladrillos unidos con cemento. Si nos colocamos a cierta distancia, no vemos cada ladrillo, sino que únicamente apreciamos la estructura total; pero si nos acercamos podemos ver la forma y el tamaño de cada ladrillo, junto con la capa de cemento que los une. Cuando observamos estructuras hechas con átomos, siempre estamos "a cierta distancia", tan lejos, que no podemos ver el tamaño y la forma de cada átomo. De hecho, cuanto más entendemos acerca de las leyes fundamentales que gobiernan el comportamiento de la materia, más imposible nos parece llegar a construir cualquier instrumento que nos permita ver los átomos con la nitidez con que podemos observar las bacterias a la luz del microscopio. Al cabo de muchas décadas de experimentos en química y física, se han acumulado evidencias indirectas que prueban, sin lugar a dudas, que los átomos existen y que toda la materia está constituida de átomos; a pesar de que esta evidencia no nos da directamente una imagen de los átomos, nos capacita para deducir sus formas y estructuras. Muchas de estas evidencias serán examinadas a medida que avancemos en las diversas fases de nuestro estudio de la química; como la lógica de los experimentos en que se basa la evidencia se puede entender más claramente una vez que se hayan adquirido más conocimientos de química y física, pospondremos la discusión de estos experimentos a capítulos posteriores. En cambio, comenzaremos por considerar algunas de las preguntas que se han planteado acerca de la estructura atómica

de la materia y las respuestas básicas dadas a estas preguntas con los conocimientos proporcionados por la química moderna.

Hace unos 2 500 años, los filósofos de la antigua Grecia se planteaban muchas preguntas acerca de la naturaleza de la materia: ¿Es continua la materia? ¿Puede, en teoría, ser cortada la materia ilimitadamente en secciones cada vez más pequeñas, o es más razonable decir que, a medida que la materia se corta en partes más pequeñas, se llega finalmente a pedazos tan pequeños, que ya no pueden cortarse? A algunos de los más antiguos filósofos griegos —Leucipo y Demócrito, en particular— les pareció más razonable la última aseveración; y a este último tipo de partícula, que era imposible cortar en otras más pequeñas, le dieron el nombre de átomo, que quiere decir *indivisible*. Ellos concluyeron que la variedad casi infinita de tipos de materia que constituye el universo resulta en las diversas combinaciones de algunas clases de partículas indivisibles o átomos. Unos veinticinco siglos más tarde, esta brillante especulación ha sido confirmada por la ciencia moderna. Por supuesto, en la actualidad "se cortan" o desintegran los átomos; pero se ha encontrado que las partículas que los constituyen (el electrón, el protón y el neutrón) son realmente "indivisibles". Así, que los filósofos griegos estaban realmente en lo correcto con su concepto de la naturaleza de la materia en partículas.

Para tener un modelo que nos ayude en nuestras consideraciones químicas, olvidémonos en forma temporal de que actualmente es imposible (y que nunca será posible) ver los átomos nítidamente; en lugar de ello, supongamos que podemos emplear un instrumento imaginario, análogo a un microscopio, que tuviera el aumento necesario para hacer visibles los átomos. Si se pudiera colocar la mano bajo ese microscopio y observar la piel amplificada por un factor de diez millones, se podrían percibir en el campo de visión varias partículas parecidas a diminutas esferas como del tamaño de un perdigón. Muchas de estas diminutas esferas estarían agrupadas como racimos de uvas. Se observaría que estas pequeñas esferas no son estacionarias, sino que estarían constantemente en vibración, como uvas azotadas por un fuerte viento. Se podría también observar, a esta amplificación, que las partículas varían en diámetro, desde las dimensiones de una diminuta brizna hasta casi un milímetro de diámetro. Estas partículas son los átomos, los adoquines o piezas fundamentales de construcción con los cuales están hechos no sólo la piel de la mano sino el cuerpo entero. Si el cuerpo humano fuera amplificado con el mismo factor de diez millones que ha sido aplicado para hacer visible el átomo, su estatura sería tanto y medio mayor que el diámetro de la Tierra.

Continuemos ahora este experimento imaginario y enfoquemos nuestra atención en uno de los átomos más grandes que observamos en la piel de la mano; por ejemplo, un átomo de carbono. Incrementemos el aumento producido por nuestro instrumento imaginario de modo que este átomo parezca diez veces más grande, un centímetro en vez de un milímetro de diámetro. Intentemos ver cómo es la superficie de este átomo. Hace cincuenta años se creía que los átomos carecían de una superficie sólida definida, como la de una pelota de tenis, aunque en

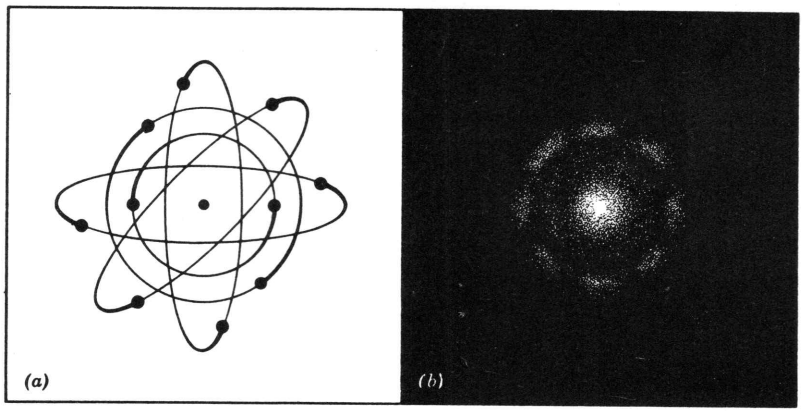
muchos fenómenos, como en los choques de átomos en los gases, el comportamiento de los átomos sugería dicha superficie esférica. Entonces, otra evidencia también señalaba el hecho de que los átomos no eran partículas indivisibles, sino que, a su vez, estaban constituidos por partículas más pequeñas con carga eléctrica negativa, llamadas electrones. Hasta donde se sabe, estas dos suposiciones anteriores han resultado ciertas. Se creyó también que estos electrones circulaban como planetas alrededor de una partícula de carga positiva, localizada en el centro del átomo, llamada núcleo. Ahora se cree que la mayoría de los fenómenos atómicos se debe a la distribución de electricidad en el volumen atómico, de manera tal, que sugiere la presencia de patrones ondulatorios. De acuerdo con la evidencia más reciente, si alguien pudiera *mirar* un átomo, esperaría *ver* algo más o menos parecido a una nube de humo vibrando con patrones de ondas que simularan diversas formas geométricas y con una superficie notable, aunque no del todo nítida o definida. La naturaleza de esta vibración es tan diferente de la materia usual en vibración, como las ondas de agua o de aire, ondas de electrones que no alcanzaríamos a "ver" literalmente, aunque tuviéramos ese imaginario (e imposible) microscopio de aumento ilimitado. Se ha demostrado que la distribución de la nube electrónica en el espacio está determinada por relaciones muy similares en su carácter geométrico-dinámico a las vibraciones del aire en recipientes de diversas formas.

Para nuestro propósito inmediato, la conclusión importante es que algunas veces, como sucede en el choque de átomos gaseosos, hallamos que los átomos se comportan como esferas elásticas con diámetros de 1/100 000 000 de cm.

En otras ocasiones, los átomos se comportan como si estuvieran constituidos por electrones que se mueven en órbitas como planetas alrededor del Sol. Además, cuando toma parte en combinaciones químicas o en reacciones químicas, el comportamiento del átomo sugiere que su parte externa está constituida por una nube electrónica cuya forma está determinada por la mecánica ondulatoria. Sin embargo, en cualquier descripción, es indiscutible el hecho de que en el centro del átomo hay una partícula subatómica extremadamente pequeña, llamada núcleo, el cual contiene una carga eléctrica positiva equivalente, pero de signo opuesto a la carga eléctrica de la nube electrónica. El núcleo también contiene casi toda la masa del átomo y la energía atómica de éste. Tiene, más o menos, un diámetro de una mil millonésima de centímetro. En la fig. 1 se muestran esquemas imaginarios de un átomo "partícula", un átomo "onda", y un núcleo.

Si deseamos usar nuestro microscopio imaginario para "ver" este núcleo localizado en el centro del átomo, tendremos que incrementar el aumento diez mil veces. Esto haría que el núcleo atómico promedio pareciera como una pequeña esfera de, aproximadamente, un centímetro de diámetro.

Con esta misma escala, el átomo sería como una esfera de cien metros de diámetro, parecida a un enorme globo capaz de encerrar un campo de fútbol. El cuerpo humano promedio, aumentado a esta misma escala, sería aproximadamente diez veces más grande que la distancia entre la Tierra y el Sol. Esto nos da una idea del tamaño infinitesimal del núcleo atómico.



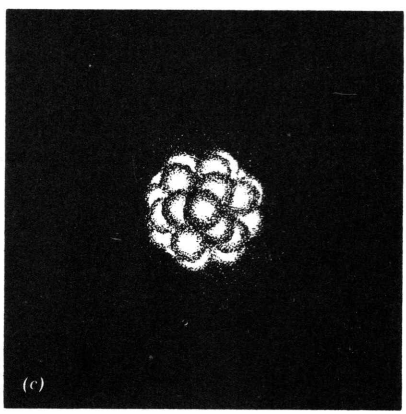


Fig. 1 Neón *(a)* Atomo × 10^8 (modelo de partícula); *(b)* Atomo × 10^8 (modelo de onda); *(c)* Núcleo × 10^{12}.

LA NATURALEZA DE UN MODELO

Estas imágenes que acabamos de bosquejar sobre el átomo, representan un *modelo.* Para algunos propósitos consideramos el átomo como un núcleo con una carga eléctrica positiva, rodeada por electrones, circulando como los planetas alrededor del Sol —el modelo de *partícula*—. Para otros propósitos, es útil considerar el átomo como un núcleo rodeado por una nube con carga eléctrica negativa, con una distribución determinada por las leyes relacionadas con la vibración de ondas en el espacio —el modelo *ondulatorio*—. Hasta el momento, estos modelos son necesariamente bocetos; muchos puntos deberán ser examinados posteriormente con más detalle; pero, siempre que utilizamos tales descripciones como ayuda en una discusión, es necesario tener presente, desde el principio, que *cualquier representación de la materia será siempre una verdad parcial.* De la misma

manera que un mapa de carreteras muestra la distribución de éstas en una sección determinada del país, un "mapa" o una representación del átomo dan una idea de sus características principales. No importa la magnitud de la escala con la cual se ha dibujado el mapa; nunca muestra éste todos los detalles de la carretera, nunca es la *carretera;* y no importa con cuánto detalle se represente al átomo, jamás se mostrará toda su estructura, nunca su representación será *el átomo.*

Tal representación de un átomo, con frecuencia recibe el nombre de *modelo.* Esta palabra, *modelo,* se utiliza para expresar la idea de que la representación no es una imagen *completa* de lo que está presente en un átomo; sin embargo, a pesar de que es incompleta —aparte de que estaríamos totalmente equivocados si la tomáramos literariamente—, es extremadamente útil para orientarnos en el intento de averiguar más y más sobre los átomos y acerca de la naturaleza del mundo que nos rodea.

Cuando nos imaginamos a un átomo como una pelota esférica, esta representación es útil para interpretar el comportamiento de los átomos en el estado gaseoso. Cuando representamos un átomo con un núcleo en su centro y los electrones girando en órbitas alrededor de él, esto nos ayuda a entender cómo actúan los átomos cuando los golpea una partícula de alta velocidad y envía un electrón a una órbita más grande o quizá hasta lo expulsa totalmente del átomo. Cuando pensamos en los electrones como ondas en lugar de partículas, la representación de nube ondulatoria nos permite entender aún más claramente cómo actúan los átomos en las reacciones químicas. Pero en cada caso tenemos una representación o imagen, un modelo que está más o menos alejado de la realidad final. Así, a medida que avancemos en el estudio de la química, usaremos constantemente estas representaciones de modelos, que nos permitirán pensar en los átomos de un modo más fructífero y coherente que si procediéramos sin su ayuda, pero debemos tener siempre presente sus limitaciones.

Siempre que surge una discusión sobre un modelo físico en el que están basadas las teorías, debemos tener presente que dicho modelo sólo es una *representación parcial* de la naturaleza. Cuando un artista pinta el retrato de un hombre, no busca la reproducción fotográfica, sino plasmar en la tela su impresión, muy especial, del sujeto. Podemos considerar a los científicos, como artistas que crean *pinturas de la naturaleza* —un artista puede estar más interesado en el retrato con algunas incorrecciones. Después de unos años, otro artista mira el átomo, otro en el electrón, otro en el núcleo—. Cada uno dibuja su parte del retrato, se da cuenta de que necesitan cambiarse algunas líneas y lo altera. Rara vez es necesario borrar gran parte de la pintura y comenzar de nuevo. Sin embargo, en ocasiones estos artistas, a pesar de que no tienen ninguna representación mejor de este aspecto de la naturaleza, saben que algo está incorrecto en cierta parte del retrato. Entonces debe esperar hasta que se conozca más acerca de esa parte y, por el momento, sólo señalar que ese detalle no está enteramente acabado. Por lo tanto, estos modelos están cambiando continuamente, y las teorías actuales reflejan, total o parcialmente, el trabajo de muchos artistas.

Un retrato de la naturaleza que tenga cincuenta años de antigüedad se puede parecer algo a la naturaleza, pero una pintura contemporánea es más realista. Así, lo que se aprende hoy, todavía será una buena parte de las bases de la imagen que tendrán de la naturaleza los científicos dentro de cincuenta años. Por lo tanto, se debe tener presente que los modelos constituyen eso, una imagen de la naturaleza, y no un duplicado; nos ayudan a reconocer la naturaleza, pero no son, ni pueden ser, reproducciones perfectas de la misma.

ELEMENTOS QUIMICOS

Si se pudiera observar la superficie de las manos con un aumento de cien millones (10^8), la piel se vería como si estuviera constituida por una capa de pelotas. Estas pelotas —los átomos— no serían exactamente del mismo tamaño porque la piel contiene muchas clases diferentes de átomos. Si se mira con cuidado, se verá, por lo menos, una docena de clases distintas, que difieren en tamaño. Por el contrario, si se mirara la superficie de un diamante con el mismo aumento, éste también aparecería constituido por pelotitas; pero, en este caso, las pelotas parecerían estar todas acomodadas en filas regulares, y todas serían del mismo tamaño, la misma forma, la misma clase, porque todas ellas son átomos de *carbono*. Cada una de las diversas clases de átomos puede reconocerse mediante pruebas químicas. La materia está constituida por diferentes tipos de átomos, los cuales reciben el nombre de elementos químicos, pudiendo decirse que los átomos de un mismo tipo pertenecen al mismo elemento. Si se ensayaran químicamente miles de objetos diversos y luego se hiciera una lista de todos los diferentes tipos de átomos que se hubieran reconocido, encontraríamos que hay poco más de cien clases. Noventa de éstas se encuentran en objetos naturales; una docena de otros tipos se pueden producir artificialmente en el laboratorio. A cada clase de átomos se le ha asignado un nombre y un símbolo, así, el más pequeño de todos los átomos, y también el más ligero, es el *hidrógeno;* el símbolo para identificarlo es H. El más pesado de todos los átomos que se han encontrado en la naturaleza es el *uranio*, que pesa alrededor de 238 más veces que el hidrógeno; este átomo proporciona la potencia explosiva a la bomba atómica; su símbolo es U. Otra clase de átomos que se encuentran en el cuerpo humano, en el agua, en los árboles y en el aire es el *oxígeno*, representado por el símbolo O. Este átomo es aproximadamente dieciséis veces más pesado que el de hidrógeno. Hasta la fecha, el último átomo identificado es el *lawrencio* (símbolo: Lw), producido artificialmente mediante el bombardeo del núcleo de un elemento más ligero con iones de helio. Este átomo es el más pesado de los que se conocen, alrededor de 257 veces más pesado que el de hidrógeno.

Estas ciento y tantas variedades de átomos constituyen los elementos químicos. La razón de por qué la sal es diferente del agua, estriba en que la sal (NaCl) está formada por dos elementos: el sodio (Na) y el cloro (Cl), mientras que el agua (H_2O) está formada por dos elementos: el hidrógeno (H) y

el oxígeno (O). Por otra parte, la sal de mesa —cloruro de sodio— es diferente de la "sal", cloruro de calcio ($CaCl_2$), que se esparce en los caminos durante el invierno, para fundir el hielo y la nieve. Ambas sustancias se designan vagamente como sal; pero el cloruro de calcio, esparcido sobre la carne que comemos, no mejoraría su sabor.

También existen sustancias hechas del mismo número y clase de elementos y que difieren sólo en que sus átomos están unidos entre sí en forma diferente. Así, el alcohol etílico (vulgarmente alcohol de vino) está compuesto por dos átomos de carbono y cinco de hidrógeno, unidos en un extremo a un grupo de oxígeno e hidrógeno que simbólicamente escribimos así: C_2H_5OH; el éter metílico tiene exactamente el mismo número y las mismas clases de átomos, pero en este compuesto el átomo de oxígeno está en el centro (H_3COCH_3). A la temperatura ambiente, el alcohol etílico es un líquido, potable y digerible en pequeñas cantidades; el éter metílico es un gas que debe enfriarse a $-24°$ C antes de que se licúe y tiene propiedades químicas y fisiológicas bastante diferentes.

Ahora consideremos los diez primeros elementos químicos en términos del modelo de partícula; este modelo suministra la idea más clara que teníamos del átomo hace cincuenta años; en la fig. 2 se muestran las imágenes de partícula de los diez primeros elementos. En la actualidad, el modelo de onda da una idea más exacta y detallada del átomo, pero es cosa difícil de comprender sin una discusión amplia. Como aún hay algo de cierto en el modelo de partícula que es más sencillo, éste constituye un buen punto de partida para nuestra exploración inicial de los átomos más ligeros.

Hidrógeno. En el más sencillo de los átomos, el hidrógeno (H), sólo hay un electrón girando alrededor de un pequeñísimo núcleo colocado en el centro. El diámetro de la órbita del electrón es, aproximadamente, una cien millonésima de centímetro (10^{-8}), y éste es el número apropiado para considerarlo como el diámetro del átomo mismo; es uno de los números importantes, aunque pequeños, que utilizaremos frecuentemente. Como esta medida es muy usada en química y física, se considera como una unidad atómica especial, denominada la unidad Angstrom. Así como el milímetro es una pequeña unidad de medida (una milésima de metro), la unidad Angstrom es aún más pequeña (una cien millonésima de centímetro o una diez mil millonésima de metro). Se cree que el diámetro del núcleo atómico del hidrógeno es aproximadamente 10^{-13} cm. Esta es una longitud todavía más pequeña, y para manejar las distancias que interesan el núcleo, se ha propuesto utilizar 10^{-13} cm como una unidad de longitud aún más pequeña. Examinemos ahora con más detalle estas dos partes del átomo de hidrógeno, el electrón y el núcleo. Queremos saber su peso, su tamaño y qué es lo que los mantiene unidos en esta estructura particular.

El electrón. Antes que nada, señalaremos que el electrón no tan sólo se encuentra en el hidrógeno, sino en todas las clases de átomos. Los átomos de cada uno de los elementos químicos tienen electrones en sus partes más externas, y

todos estos electrones son idénticos. El electrón que puede separarse del átomo de hidrógeno tiene la misma masa y carga que los procedentes del átomo de uranio. Además, los electrones son los que constituyen la electricidad. Cuando la electricidad fluye a lo largo de un alambre de cobre, para encender una lámpara o llevar energía a un motor eléctrico, la corriente eléctrica consiste en un torrente de electrones fluyendo a través del alambre. De hecho, una de las principales características de las sustancias que llamamos metales, es su capacidad para permitir el flujo de electrones a través de ellas, en forma similar al agua desplazándose dentro de un tubo.

Como hemos visto, el electrón es muy pequeño. Es un poco difícil decir con exactitud qué tamaño tiene un electrón libre, porque no tiene superficie definida, ya que más bien se asemeja a una nube de humo, en forma de pelota, que se atenúa indefinidamente a partir del centro. El tamaño efectivo depende de la función del electrón, pero, por el momento, podemos pensar que un electrón libre

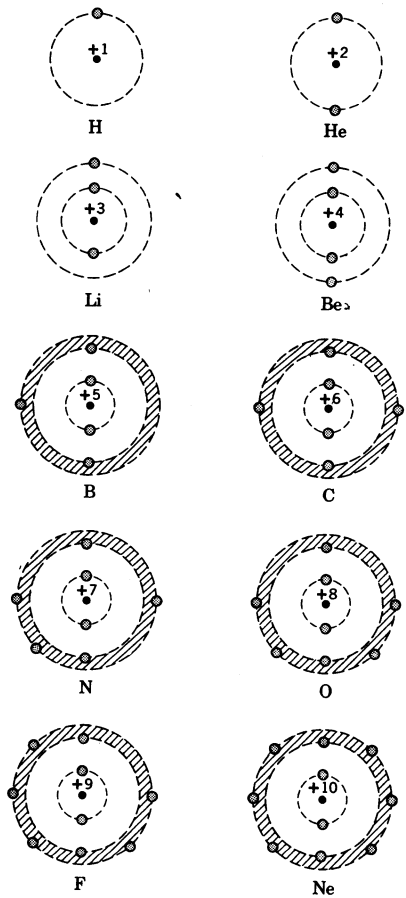


Fig. 2 Diagramas esquemáticos de los diez primeros elementos

en el espacio es una partícula elemental de electricidad que tiene un diámetro entre 10^{-11} y 10^{-12} cm. Amplificado un billón (10^{12}) de veces, resultaría aproximadamente del tamaño de una pelota de golf. Cuando un electrón deja de estar en libertad, uniéndose a la parte externa de un átomo, usualmente se comporta como si se hubiera expansionado enormemente; en esta misma escala amplificada, podría tener el tamaño de un balón de 90 m de diámetro. Como parte de una corriente eléctrica en un alambre de cobre, se expande aún más, y cuando se le ve con una amplificación de 10^{12}, se convierte en un balón de algo más de ciento sesenta kilómetros de diámetro. Así, tenemos que ser cuidadosos cuando pensamos en el tamaño de los electrones, ya que su tamaño depende tanto de donde están como del papel que desempeñan.

La propiedad más importante del electrón no es su tamaño, sino su carga eléctrica. No podemos decir qué es la electricidad o la carga eléctrica; es, simplemente, una de las cosas fundamentales del universo. Sin embargo, podemos describir lo que esta carga hace y, así, obtener cierta idea de su naturaleza. Se han observado dos clases de cargas, una llamada *positiva*, y alojada en el núcleo del átomo de hidrógeno; la otra es llamada *negativa* y se localiza en el electrón. Estas dos cargas poseen un campo de influencia que se extiende a partir de ellas y producen una fuerza cuando actúan con los campos que parten de otras cargas. *Las cargas diferentes tienden a atraerse y acercarse, esto es, las cargas positivas atraen a las cargas negativas. Las cargas iguales* tienden a alejarse entre sí; es decir, una carga positiva *repele* a otras cargas positivas y una carga negativa repele a otras cargas negativas.

Así como la unidad estándar de medida es el centímetro, la unidad estándar de carga electrostática se denomina *unidad electrostática absoluta.* Del mismo modo que usamos frecuentemente el *metro* para las longitudes y el kilogramo para las masas, usaremos frecuentemente el culombio, como unidad de carga, esto es, 6.242×10^{18} veces más grande que la carga de un electrón individual.

A menudo, nos interesa el flujo de electrones, es decir, una corriente eléctrica. Cuando pasa un culombio por segundo a través de un alambre, decimos que la intensidad de la corriente es de un *amperio.* Cuando se enciende una lámpara eléctrica de cien vatios, con un potencial de 100 voltios, encontramos que está fluyendo a través de ella un culombio por segundo de carga eléctrica o una corriente de un amperio. Ya conocemos, exactamente, cuántos electrones deben fluir por segundo a través del alambre de la lámpara para dar una corriente de un amperio, o sean, 6.24×10^{18} electrones .

Expresando esto en otra forma, decimos que la carga del electrón es de 1.6×10^{-19} culombios. Esta diminuta partícula de electricidad tiene una masa también pequeña de 9.109×10^{-28} g.

El protón. Pasemos ahora nuestra atención del electrón, en la parte más externa del átomo, al núcleo, que está en el centro. Como hemos señalado, el diámetro de este núcleo es muy pequeño; en el caso del hidrógeno, probablemente alrededor de 10^{-13} cm, pero esta diminuta partícula contiene casi toda la masa

del átomo y la carga de la electricidad positiva que da lugar a la fuerza de atracción que mantiene unido al átomo. Esta carga positiva tiene exactamente la misma magnitud que la carga negativa sobre el electrón, por lo que se equilibran entre sí; de aquí que un átomo ordinario se encuentre en la situación que llamamos eléctricamente *neutro*.

El núcleo del átomo de hidrógeno se denomina *protón*. Así como el electrón es la unidad de electricidad negativa y se le considera como una de las partículas fundamentales de que está hecho el universo; así, el protón es considerado como una de las unidades fundamentales de masa, y pesa 1.673×10^{-24} g. Consideramos que la fuerza eléctrica de atracción entre el protón cargado positivamente y el electrón cargado negativamente está equilibrada por una fuerza igual y opuesta, causada por el movimiento del electrón. Si consideramos al electrón como una partícula que gira describiendo una órbita alrededor del núcleo, habrá una *fuerza centrífuga* que tiende a separar al electrón del núcleo. Un ejemplo común de una fuerza centrífuga es el tirón que se siente si se ata una cuerda a una piedra y luego se hace girar ésta alrededor de la cabeza. Mientras se sostenga la cuerda, la piedra continúa girando alrededor, pero se puede sentir que está tirando de la mano a medida que gira. Esta es la fuerza centrífuga. Si se suelta el cordón, la piedra se aleja en línea recta. En el caso de un electrón que está girando alrededor del núcleo, la fuerza centrífuga externa producida por el movimiento circular del electrón equilibra exactamente el tirón eléctrico hacia el centro, producido por la carga positiva del protón y la carga negativa del electrón.

El hidrógeno tiene otras características que discutiremos ahora. En su estado normal, a temperatura ambiente, el hidrógeno es un gas. Además, no se encuentra en forma de átomos separados individualmente, sino que los átomos están unidos en pares. Si se pudiera "ver" uno de estos pares de átomos de hidrógeno, lo veríamos como una mancuerna para gimnasia. Para poder condensar este gas hasta líquido, debe enfriarse a 253° centígrados bajo cero (−253° C). Resulta aún más sorprendente que el hidrógeno hierve a 423° F bajo cero y cristaliza o se congela a −259° C. Hay tan poca fuerza de atracción entre una "mancuerna" de hidrógeno y otra, que es necesario enfriarlo a estas bajísimas temperaturas para que se condense hasta líquido o sólido.

Helio. Demos un vistazo preliminar a algunos de los elementos químicos que vamos a estudiar. En orden de peso ascendente, el siguiente elemento es el *helio*. Un átomo de helio tiene en el núcleo dos cargas eléctricas positivas y, consecuentemente, dos electrones circulando a su alrededor. Tal como lo hallamos en la naturaleza, el helio es un gas, y se encuentran vestigios de él en la atmósfera terrestre. El helio hierve a −269° C, temperatura aún menor que el punto de ebullición del hidrógeno. Sólo se le puede congelar cuando se le aplica una gran presión —aproximadamente de unas veinticinco veces la de nuestra atmósfera— para que se junten los átomos.

Se cree que hay una gran cantidad de helio en el Sol de hecho, éste es el origen del nombre de este elemento, que viene de la palabra griega *helios*, que significa sol. En este punto cabe preguntarse si habría un elemento químico con una carga y media de electricidad positiva sobre el núcleo; la respuesta es no; nunca hemos encontrado ningún fragmento de electricidad flotando a nuestro alrededor con la mitad o un cuarto de la carga del electrón; en otras palabras, jamás se han encontrado electrones "infantes"; todos los electrones tienen la misma carga. Por la misma razón, nunca hemos encontrado ninguna carga positiva fraccionaria en el núcleo. Siempre son múltiplos integrales de la carga del electrón, esto es, una, dos, tres veces, etc., la carga del electrón. Lo que supone una situación similar a la de nuestra moneda; nunca encontramos monedas de medio centavo o un cuarto de centavo (cuando menos en muchos países); la moneda de un centavo es la unidad monetaria, en la misma forma que la carga sencilla de un electrón es la unidad de carga; y tenemos monedas que son múltiplos enteros de esta unidad, como las de cinco centavos, diez centavos, veinticinco centavos y cincuenta centavos.

La naturaleza es más pródiga con las cargas múltiples, el núcleo de helio tiene 2, el de litio 3, y el de berilio 4, y así, sucesivamente, se representa cada número entero hasta 103; pero no existe ningún núcleo con cargas fraccionarias como 2 y 3/4.

De acuerdo con lo anterior, podría esperarse que el núcleo del átomo de helio pesara dos veces más que el núcleo del átomo de hidrógeno; pero, aunque parezca extraño, en la masa nos encontramos con una situación un poco más complicada que con la carga, resultando que el núcleo del helio no pesa el doble, sino aproximadamente cuatro veces el peso del núcleo del átomo de hidrógeno. La razón de ello es que el núcleo de helio está constituido, no por dos protones pegados entre sí, sino por dos protones más dos partículas de otra clase, que no habíamos encontrado anteriormente, los neutrones. Este neutrón tiene aproximadamente la misma masa que un protón, 1.675×10^{-24} g (la masa del protón tiene 1.672×10^{-24} g) pero no tiene ninguna carga. Hasta hace unos treinta años, nadie sospechaba su existencia. Entonces, los científicos pensaban que el núcleo del helio estaba formado por cuatro protones, pegados en alguna forma con dos electrones, por lo que las cuatro cargas positivas de los protones estaban parcialmente equilibradas por las dos cargas negativas de los electrones, dejando al núcleo del helio con una carga neta positiva de 2. En 1932, sir James Chadwick descubrió esta extraña partícula, el neutrón, y se cree que todos los núcleos más pesados que el hidrógeno están formados por neutrones y protones, y que los electrones no pueden existir independientemente dentro del núcleo.

Se puede plantear la pregunta de si es apropiado considerar al neutrón como una partícula fundamental verdaderamente independiente, porque, cuando se queda solo, se desintegra espontáneamente y se dispersa, produciendo un electrón y un protón. Esta pregunta de "¿cuándo una partícula es realmente fundamental?", está siendo discutida en esta época en forma muy amplia por los científicos nucleares. Sabemos que un núcleo como el del átomo de helio puede

desintegrarse en dos protones y dos neutrones, pero no sabemos si es correcto decir que estas partículas están efectivamente presentes como tales en el núcleo. Podría haberse planteado también esta pregunta: ¿Cómo pueden estar juntos los dos protones dentro del núcleo de helio? Porque cuando las dos cargas positivas se van acercando, hasta que sólo quedan separadas por 10^{-13} cm, ejercen mutuamente una enorme fuerza de repulsión.

Hemos empezado a tener una idea de lo que son algunas de estas fuerzas nucleares, pero los conceptos son tan complicados, que es necesario familiarizarse con más conocimientos de química y física antes de que puedan discutirse con facilidad. Por el momento, aceptaremos como hecho que hay una clase especial de fuerza nuclear, que consideraremos como una fuerza elemental junto con las ya conocidas fuerzas de la gravedad y atracción y repulsión electrónica. Esta fuerza nuclear mantiene unidos los dos protones y los dos neutrones dentro del núcleo del átomo de helio.

El núcleo del helio es muy estable, y nos encontraremos frecuentemente esta combinación de dos protones y dos neutrones expulsados repentinamente de los núcleos de átomos más grandes, mediante el tipo de explosiones nucleares que ocurren en el radio y en el uranio, dos de los elementos más pesados, que discutiremos un poco más adelante. El núcleo "desnudo" del átomo de helio se conoce como *partícula alfa*, en otras palabras, es un átomo que ha perdido sus dos electrones y se mueve como un simple núcleo con sus dos cargas positivas sin neutralizar.

Los otros elementos ligeros. Finalmente, deseamos discutir los elementos químicos que siguen al helio en la serie donde la carga del núcleo, el número atómico, aumenta gradualmente de 3 a 10. El átomo con tres cargas en el núcleo y tres electrones circulando a su alrededor se llama *litio* (Li). Su número atómico es 3, aunque pesa siete veces más que el hidrógeno. El litio es un metal, y conduce la electricidad; los electrones se mueven de un extremo a otro de un alambre de litio, si se conecta una batería en los extremos. El litio se funde a 181° C y hierve a 1 347° C. Así, al pasar del helio, con dos electrones externos, al litio, con tres, vamos de un elemento gaseoso, que hierve a 269° C bajo cero, a un elemento metálico que hierve a una temperatura mayor de 1 000 grados sobre cero. ¿Por qué la adición de un solo electrón causa este gran cambio, pasándose de un gas en donde los átomos se mueven y se separan libremente, a un metal en el que los átomos están tan estrechamente unidos entre sí, que tiene que calentarse al rojo para que se separen? Esta es una de las preguntas fundamentales que la química trata de contestar y será el centro de nuestras discusiones a lo largo de todo el curso.

Cuando aumentamos el número de cargas del núcleo a cuatro, nos hallamos con el elemento *berilio* (Be). Este núcleo pesa unas nueve veces más que el hidrógeno y es de naturaleza metálica, como el litio. Se funde a 1 283° C y hierve a 2 477° C.

Incrementando la carga del núcleo hasta cinco, formamos el elemento *boro* (B), que pesa unas once veces más que el hidrógeno. Aquí tenemos cinco electrones circulando en la capa más externa, y el elemento empieza a perder sus características metálicas. Se puede pensar que, cuantos más electrones giraran en la parte externa, la sustancia sería mejor conductora de la electridad, pero la situación es más complicada de lo que parece. El boro se funde a 2 030° C y hierve por encima de 3 600° C. Es interesante que, en su forma elemental, el boro sea uno de los elementos más duros después del carbono en forma de diamante.

Cuando aumentamos el número de cargas del núcleo a seis, llegamos a un elemento bien conocido, muy importante para todos nosotros, el elemento *carbono* (C), que pesa doce veces más que el hidrógeno. El carbono es el constituyente vital de nuestro organismo y de nuestros alimentos. El carbono puro se encuentra en dos formas que difieren entre sí enormemente en sus propiedades físicas, una es el grafito, un sólido negro que conduce la electricidad, aunque no tan fácilmente como los metales litio y berilio. Esta forma del carbono se evapora a 4 347° C. La otra forma de carbono es el diamante, que se encuentra como cristal transparente, duro, brillante y no conductor, pero muy apreciado como joya.

Posteriormente veremos cuál es el modo en que se combinan los electrones más externos de este átomo de seis cargas la que decide si tiene la forma de un grafito negro opaco, o la de un deslumbrante diamante. Estos átomos de carbono son capaces de formar cadenas largas, lo que les permite producir la enorme variedad de sustancias que constituyen la mayoría de las que forman nuestro organismo.

Con siete cargas en el núcleo, nos encontraremos con otro elemento químico familiar e importante, el *nitrógeno* (N), catorce veces más pesado que el hidrógeno. En contraste con los átomos de carbono, que se agrupan en grandes masas sólidas para formar el grafito o el diamante, los átomos del nitrógeno tienen una gran preferencia por moverse en pares, en la forma de mancuerna de gimnasia que se observó para el gas hidrógeno. Esta es la forma gaseosa en que se encuentra el nitrógeno (N_2) en la atmósfera. Así, la diferencia en el estado físico entre la estructura del carbono y la del nitrógeno es espectacular. El carbono elemental se caracteriza por unos puntos de fusión y de ebullición muy altos; el nitrógeno, con una carga nuclear mayor en sólo una unidad que el carbono, se funde a −210° C y hierve a −196° C; además, en la forma sólida, es un no conductor.

Cuando el núcleo contiene ocho cargas, tenemos un elemento también importante para la vida y abundante en nuestra atmósfera, el *oxígeno* (O). A temperaturas ordinarias los átomos de oxígeno se encuentran agrupados en pares, en forma de gas, por lo que el oxígeno se encuentra en la forma (O_2) en la atmósfera; un átomo de oxígeno es, aproximadamente, dieciséis veces más pesado que un átomo de hidrógeno. Por sus propiedades físicas, el oxígeno es semejante al nitrógeno; se funde a −219° C, y hierve a −183° C, y es un no conductor.

Examinemos dos elementos más. Con nueve cargas sobre el núcleo, nos encontramos con el elemento *flúor* (F), aproximadamente diecinueve veces más pesado que el hidrógeno. El flúor es uno de los elementos químicos más reactivos, es decir, que se combina fácilmente con otros elementos. Normalmente, se le encuentra como una molécula diatómica que hierve a $-188°$ C y se congela a $-218°$ C.

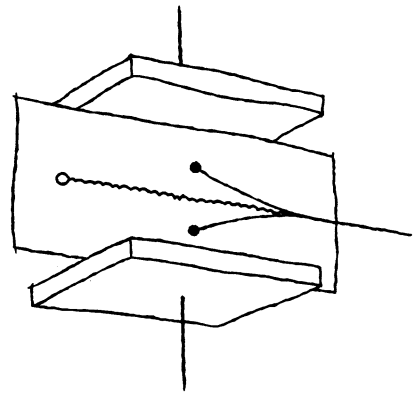
Finalmente, con diez cargas sobre el núcleo, llegamos al elemento *neón* (Ne), otro gas, pero, sorprendentemente, uno de los elementos químicos más inactivos, pesa un poco más de veinte veces que el hidrógeno, hierve a $-246°$ C y se congela a $-249°$ C. Así, tanto en su inactividad química como en su bajo punto de ebullición, el neón se parece al helio; es un "lobo solitario", un ermitaño, que no desea asociarse ni con los átomos de su propia clase ni con los de otra.

En esta inspección de los primeros diez elementos químicos en orden ascendente, a partir del más ligero, hemos visto que, el hidrógeno dirigiéndose hacia los elementos más pesados, al aumentar, paso a paso, la carga positiva del núcleo, también incrementa, paso a paso, el número de electrones que circulan alrededor del núcleo. Del mismo modo, observamos que el comportamiento físico y químico cambia notablemente, lo cual origina que el átomo sea eléctricamente neutro. El hidrógeno y el helio son gases; los átomos de hidrógeno se mueven en pares (H_2); los átomos de helio permanecen solos y aparte, no combinándose entre ellos mismos ni con ningún otro átomo. El litio y el berilio son sólidos metálicos que conducen la electricidad. El boro y el carbono son también sólidos, pero las propiedades metálicas van desapareciendo. El nitrógeno y el oxígeno son elementos que, como gases, se mueven en pares, pero que pueden unirse muy firmemente a otros elementos químicos. Luego, está el flúor, elemento químico muy reactivo, en forma de gas, que tiene una fuerte tendencia a unirse con otros elementos, y junto a él, un elemento muy inactivo, el neón. Así, al pasar del segundo al décimo elemento, hemos pasado de un gas (He), a través de los metales (Li, Be) y los semimetales (B, C), a través de los elementos gaseosos (N, O, F), que se combinan fácilmente con muchos otros elementos, hasta el elemento totalmente inerte e inactivo (Ne), que completa la primera década de los átomos. Encontraremos esta pauta de cambio de gas a sólido y de aquí a gas —repetido una y otra vez— a medida que avancemos hacia los elementos con mayor número de electrones. Es esta repetición lo que da a las series de los elementos químicos su carácter periódico.

Esta diversidad de propiedades constituyó uno de los problemas más desconcertantes de la química por más de un siglo. Actualmente, y esto sólo dentro de los últimos treinta años, hemos empezado a comprender las razones en que se funda esta extraña pauta. La discusión y explicación de tal comportamiento químico nos ocupará una gran parte de este libro.

2

El núcleo



Al emplear la palabra "átomo" para designar las partículas fundamentales que constituyen el universo, los griegos sustentaban la creencia de que dichas partículas nunca podrían dividirse en algo más pequeño. Desde la época de Dalton (1805) hasta fines del siglo diecinueve, esta inmutabilidad de los átomos constituyó la piedra angular de la teoría química. En vista de esto, es fácil comprender la sorpresa que se tuvo al descubrir que determinados átomos se desintegran espontáneamente. Aún más sorprendente es que estos descubrimientos no marcaron la muerte de la teoría atómica, sino que, por el contrario, hicieron posible experimentos que dieron lugar al nacimiento de una teoría más vigorosa sobre el átomo.

PARTICULAS FUNDAMENTALES

En 1896, Becquerel descubrió que los minerales de uranio desprendían una radiación invisible, que podía pasar a través de objetos opacos. Poco después, Pierre y Marie Curie aislaron, a partir de estos minerales, dos nuevos elementos químicos (el polonio, Po, y el radio, Ra), que producen radiaciones aún más intensas que las del mismo uranio. Posteriormente, Rutherford y Soddy establecieron que la radiación era el resultado de una desintegración atómica en la que los átomos explotan expontáneamente. Este fenómeno se denomina *radiactividad.*

Investigaciones posteriores más detalladas, revelaron que hay tres clases de radiaciones: alfa (α), beta (β) y gama (γ), las cuales son emitidas por los átomos que se están desintegrando. Estos tipos de radiación pueden distinguirse mediante los estudios del modelo ilustrado en la fig. 1. En este aparato, se coloca la sustancia radiactiva en una especie de cañón de plomo; obteniéndose un rayo angosto de la radiación que se escapa en la dirección de la boca del cañón; esta radiación se hace visible mediante una pantalla fluorescente, que brilla cuando es golpeada por rayos α, β o γ. Si se dirige el rayo entre dos placas con cargas opuestas, un rayo α se desvía hacia la placa negativa, un rayo β se desvía hacia la placa positiva, y un rayo γ no es desviado. En vista de lo

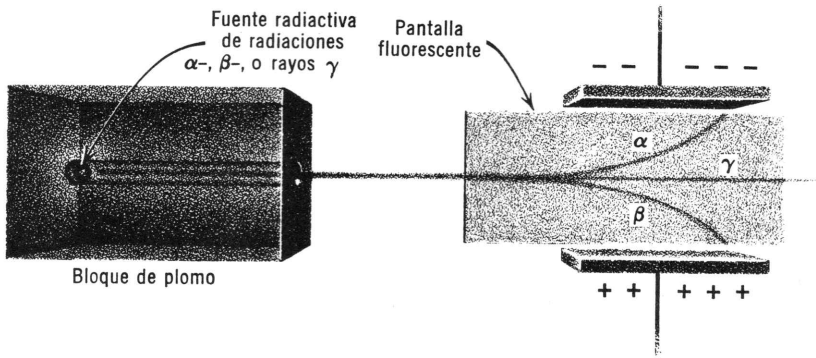


Fig. 1 Características de las radiaciones α-, β- y γ-

anterior, es evidente que la radiación α es un rayo de partículas cargadas positivamente, la radiación β es un rayo de partículas cargadas negativamente, y la radiación γ es un rayo de partículas neutras o de luz invisible.

Se ha encontrado que la partícula α es un átomo de helio desprovisto de sus electrones. Estas partículas salen del núcleo y viajan a velocidades tan altas como 10 000 millas —16 000 km— por segundo. Cuando llevan consigo dos cargas positivas, dejan detrás un núcleo que tiene dos cargas positivas menos, esto es, un átomo que ha sido *trasmutado.*†

La partícula β fue identificada como un electrón. De la misma manera que las partículas α, estos electrones también salen del núcleo a muy altas velocidades. Cuando un electrón deja el núcleo del átomo, se efectúa la trasmutación.

La radiación γ fue identificada como luz invisible de corta longitud de onda, similar a la de los rayos X. Ya que la emisión de un rayo γ no produce ningún cambio en la carga nuclear, el átomo que la origina no se trasmuta.

Desde 1910, se ha observado que se pueden producir otros fragmentos nucleares por desintegración natural o artificial de los átomos. En la tabla 1 figuran tres partículas de las más importantes, junto con sus masas, cargas y propiedades. Para facilitar la comparación hemos indicado también las propiedades de las partículas α, β y γ. De estas partículas, el positrón y el neutrón ameritan un comentario especial. El positrón es la contrapartida del electrón con carga positiva. El neutrón es una partícula neutra con una masa comparable a la del protón. *No* es un electrón unido íntimamente a un protón. Un neutrón libre es inestable; tiene una probabilidad de uno a uno (50%) de desintegrarse en 13 minutos. Cuando esto ocurre, forma un electrón y un protón con una gran cantidad de energía; la energía desprendida es la diferencia entre un neutrón y la unión de un electrón y un protón.

† El número de cargas positivas del núcleo de un átomo determina las propiedades químicas, por lo tanto, cuando el núcleo pierde dos cargas positivas por emitir una partícula α. el átomo se trasmuta en otro elemento químico.

TABLA 1 Partículas emitidas por el núcleo

Nombre	Símbolo	Masa u.m.a.[a]	Carga[b]	Origen
Positrón	${}_{1}e^{0}$	0.00055	+1	Producido por reacciones nucleares
Protón	${}_{1}H^{1}$	1.0073	+1	Núcleo del átomo de hidrógeno
Neutrón	${}_{0}n^{1}$	1.0087	0	Producido por reacciones nucleares, inestable cuando no está combinado, $t_{1/2} = 13$ min.
Partícula α	${}_{2}He^{4}$	4.0015	+2	Núcleo del átomo de helio
Partícula β	${}_{-1}e^{0}$	0.00055	−1	Electrón
Partícula γ		0.0000	0	Rayos X duros a partir de descomposiciones radiactivas

[a] Una u.m.a. es una pequeña unidad de masa frecuentemente usada para comparar las masas de los átomos y partículas subatómicas. 1 u.m.a. $= 1.66 \times 10^{-24}$ g.
[b] La carga se expresa en unidades tales que la carga del electrón es −1.

EXPERIMENTO DE RUTHERFORD Y NATURALEZA DEL ATOMO

Poco después del descubrimiento de las partículas α emitidas durante la desintegración radiactiva se reconoció que podían emplearse como una prueba sensible para experimentos en los que se estudiara la naturaleza de la materia. En 1910, se estaban realizando estos experimentos en el laboratorio Rutherford. Este y Geiger usaron el aparato que muestra la fig. 2, para estudiar las desviaciones de los rayos α que se hacían pasar a través de láminas de oro de un espesor de unos 1 000 átomos. Todo el aparato se encerró en una cámara al vacío, para evitar las desviaciones extrañas causadas por las moléculas del aire. Alrededor de la lámina de oro se colocó una pantalla fluorescente, a la cual se le hizo un agujero para permitir que el haz de rayos α chocara directamente sobre la lámina de oro sin sufrir ninguna desviación. La trayectoria de la partícula α podía deducirse a partir de la posición del destello luminoso producido cada vez que una partícula α chocaba con la pantalla. Mediante tales estudios, se estableció que la mayor parte de los rayos atravesaron la lámina de oro sin desviación. En total, muy pocas partículas α fueron desviadas y, cuando esto ocurrió, la desviación fue pequeña.

En la época en que Geiger realizaba estos experimentos con la lámina de oro, llegó al laboratorio de Rutherford un joven científico, de nombre Marsden, para estudiar durante unos cuantos meses y aprender algunas de las técnicas experimentales. Con este propósito, Rutherford y Geiger sugirieron que Marsden efectuara una serie de experimentos, para ver si algunas de las partículas α rebotaban al chocar contra la lámina de oro. (A pesar de que entonces el mismo Rutherford consideró esto tan improbable como el que un proyectil de 8 centímetros rebotara al chocar contra un pedazo de papel delgado.) Cuando Marsden

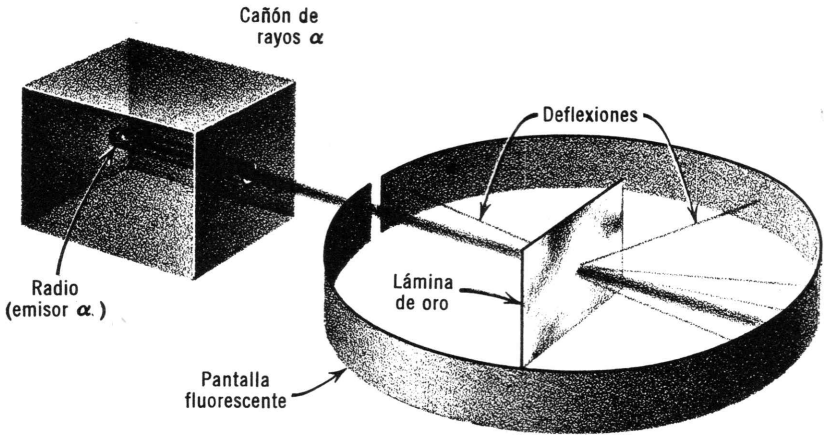


Fig. 2 Aparato de Rutherford

efectuó estos experimentos, se encontró con que, realmente, unas cuantas partículas α rebotaban en la misma dirección de la que procedían. El número de los que lo hicieron era directamente proporcional al espesor de la lámina de oro, y fue capaz de calcular que, si la lámina de oro tuviera aproximadamente un átomo de espesor, una de cada 10^8 partículas α dirigidas contra la lámina, rebotaría. Estas observaciones constituyeron la primera evidencia experimental aceptable para el átomo tal y como lo suponemos en la actualidad.

Para una completa interpretación de los resultados obtenidos por Rutherford y sus colaboradores, se requiere un tratamiento matemático elaborado, aunque las consecuencias cualitativas de este experimento se pueden establecer mediante una interpretación elemental. Supongamos, con el propósito de simplificar, que los átomos son pequeños cubos, y que se pueda hacer una hoja de lámina de un átomo de espesor mediante la distribución de estos átomos en un plano. En la fig. 3*a* mostramos un rayo de partículas α que están atravesando dicho átomo cúbico. La parte del átomo que golpean quedará determinada por el azar, y si de 10^8 partículas α sólo una es desviada, deducimos que la mayor parte del átomo es, efectivamente, un espacio vacío y casi toda la masa debe estar concentrada en una pequeñísima fracción del espacio total ocupado por el átomo. Para tener una idea del tamaño de esta región de masa concentrada, que es el núcleo, consideremos la vista frontal del átomo, que se muestra en la fig. 3*b*. Si el átomo es de tal naturaleza que, efectivamente, la mitad del área presentada es un espacio vacío y la otra mitad es maciza e impenetrable, la mitad de las partículas lanzadas contra este átomo pasaría sin ningún impedimento, mientras que la otra mitad golpearía el pesado núcleo y rebotaría. Si hacemos aún más pequeño el núcleo de este átomo hipotético, como en la fig. 3*c*, donde la relación de las áreas transversales es de 1 a 10, sólo una de las 10 partículas α incidentes rebotaría. Generalizando, podemos decir:

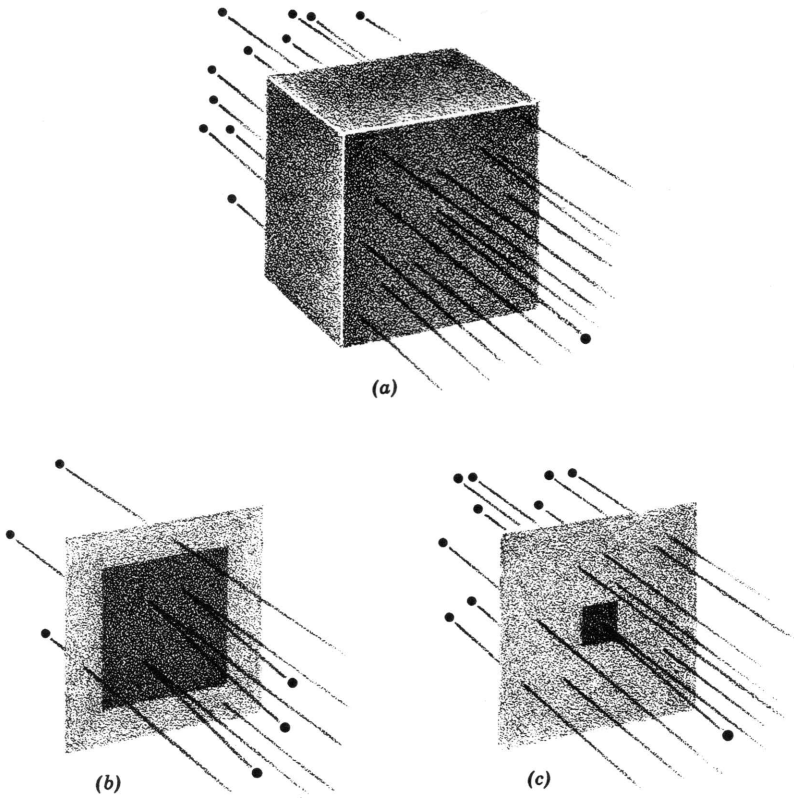


Fig. 3 Bombardeo de los átomos con rayos α- (esquemático)

$$\frac{\text{Número de desviaciones}}{\text{Número de choques}} = \frac{A_n}{A_a}$$

donde A_n representa el área ocupada por el núcleo y A_a el área total del átomo. Sobre esta base, las observaciones de Rutherford, Geiger y Mardsen sugieren que el área presentada por el átomo es 10^{+8} veces más grande que la presentada por el núcleo. El diámetro de los átomos es aproximadamente 10^{-8} cm; de aquí que el área presentada por un átomo sea $(10^{-8})^2$ cm^2; consecuentemente, el área efectiva del núcleo es 10^{-24} cm^2 y el diámetro de este núcleo es aproximadamente 10^{-12} cm.

Después de estas observaciones experimentales y las conclusiones a que dan lugar, sólo hay un paso para un modelo planetario de los átomos. En esa época se sabía que el electrón tiene una masa pequeña, comparada con la del protón. Rutherford demostró que los resultados de sus experimentos armonizaban con el modelo planetario, en el cual el pesado núcleo, de sólo 10^{-12} cm de diámetro, asume el papel de un diminuto sol con los ligeros electrones planetarios moviéndose

dose en órbitas de unos 10^{-8} cm de diámetro. El tamaño de estas órbitas determina el tamaño de todo el átomo, aunque el 99.9% de la masa está concentrado en 1/1 000 000 000 000 (10^{-12}) del volumen atómico total. Con fines comparativos, es interesante saber que el átomo tiene una fracción de espacio vacío más grande que el de nuestra galaxia.

NUCLEO Y MASA ATOMICA

Se puede imaginar a los núcleos de todos los elementos como si estuvieran formados exclusivamente por protones y neutrones. Aunque un electrón (partículas β) sea emitido ocasionalmente durante la descomposición radiactiva, existe evidencia de que éste proviene de la desintegración de uno de los neutrones del núcleo en un protón con carga positiva, el cual permanece en el núcleo, y un electrón cargado negativamente, que es expulsado. Esta imagen del núcleo está lejos de ser completa, pero es lo suficientemente exacta para nuestros propósitos actuales.

Para especificar la estructura nuclear de los átomos, escribimos dos números con el símbolo del elemento. En esta nomenclatura el número inferior, que precede al símbolo, indica el número de protones del núcleo; el número superior que sigue al símbolo indica el número de protones más neutrones. En la tabla 2 se dan ejemplos de esta nomenclatura.

Dichos símbolos no sólo nos dicen la estructura del núcleo, también nos indican la masa del átomo. (Con este objeto, podemos despreciar la masa del electrón, que sólo es aproximadamente 1/1 835 de la del protón.) En general, cada protón del núcleo añade 1 u.m.a. a la masa del átomo; igualmente, cada neutrón contribuye con 1 u.m.a.; por lo tanto, la masa total de un átomo, en unidades de masa atómica, es aproximadamente igual al número de protones más neutrones. Así, la masa de $_1H^1$ es 1 u.m.a. Por otra parte, el núcleo $_2He^4$ tiene dos protones y dos neutrones; por lo tanto, un átomo de helio pesa 4 u.m.a., y el núcleo tiene una carga de +2. Explicaciones semejantes se aplican a los otros núcleos dados en la tabla 2.

TABLA 2. Símbolos nucleares

	Número de protones	Número de neutrones	Número total de partículas
$_1H^1$	1	0	1
$_1H^2$	1	1	2
$_2He^4$	2	2	4
$_3Li^7$	3	4	7
$_4Be^9$	4	5	9
$_5B^{11}$	5	6	11
$_6C^{12}$	6	6	12

En la tabla 2 figuran dos formas del núcleo de hidrógeno, ${}_1H^1$ y ${}_1H^2$. El símbolo ${}_1H^2$ corresponde al *deuterio*, o hidrógeno "pesado", descubierto en 1931. Esta sustancia tiene propiedades químicas virtualmente idénticas a las del hidrógeno, pero un átomo de deuterio pesa el doble de un átomo de hidrógeno. Cuando dos diferentes especies de átomos tienen la misma carga nuclear, pero distintas masas, se les da el nombre de *isótopos*. Las propiedades químicas de estos átomos diferentes son prácticamente las mismas, ya que la distribución de los electrones alrededor del núcleo determina las propiedades químicas y esta distribución depende únicamente de la carga nuclear.

Muchos de los elementos se encuentran en forma de varios isótopos estables. Por ejemplo, hay tres isótopos estables del oxígeno, ${}_8O^{16}$, ${}_8O^{17}$ y ${}_8O^{18}$, y dos isótopos estables del litio, ${}_3Li^6$ y ${}_3Li^7$. (El isótopo ${}_6C^{12}$ tiene una masa de exactamente 12 u.m.a., y, por definición, éste es el patrón fundamental de la escala de u.m.a. para la masa.) Con los elementos más pesados y complejos, la variedad de isótopos es aún más impresionante. El kriptón se encuentra en la naturaleza principalmente como ${}_{36}Kr^{84}$, pero se le conocen más de veinte isótopos. Esta variedad produce complicaciones. Al hablar de las masas de los átomos, siempre debemos especificar si nos referimos a la masa de un isótopo en particular o a la masa *promedio* de un gran número de átomos, tal y como se encuentran en la naturaleza. Así, el peso de ${}_3Li^7$ es 7.00 u.m.a., pero el litio, como se encuentra en la naturaleza, está formado por 92.6% de ${}_3Li^7$ y 7.4% de ${}_3Li^6$;† donde la masa atómica promedio de litio que se encuentra en la naturaleza es de 6.94 u.m.a.

En principio, se puede sintetizar cualquiera de los elementos a partir de los protones, neutrones y electrones. Por ejemplo, podemos formar el helio a partir de dos protones, dos neutrones y dos electrones, como se indica a continuación:

$$2\ {}_1H^1 + 2\ {}_0n^1 + 2\ {}_{-1}e^0 \rightarrow {}_2He^4 \leftarrow \text{(átomo } \textit{neutro}\text{)}$$

En esta ecuación, hemos indicado sólo la masa aproximada de cada una de las especies que intervienen; podemos efectuar un cálculo más exacto de las masas de los reactivos y productos con los datos de la tabla 1. La suma exacta de la masa de dos neutrones más dos protones y dos electrones es 4.03300 u.m.a.; la masa exacta de una partícula α más 2 electrones es 4.0026 u.m.a. Así, en este proceso, aparentemente desaparece una masa de 0.0304 u.m.a. En realidad, no desaparece efectivamente, sino que se transforma en energía de acuerdo con la ecuación de Einstein, $E = mc^2$, siendo m la masa y c^2 el cuadrado de la velocidad de la luz. La cantidad de masa que es "aniquilada" cuando se sintetiza un elemento a partir del número apropiado de neutrones, protones y electrones, se denomina *defecto de masa*. Debido a esto, la masa de un isótopo no será exactamente igual a la masa de los protones, neutrones y electrones a partir de los cuales puede sintetizarse.

† Las masas relativas de los isótopos con respecto al ${}_6C^{12} = 12.0000$ son: ${}_3Li^7 = 7.0160$ y ${}_3Li^6 = 6.0151$. [N. del R.]

La existencia de un defecto de masa nos indica que los neutrones y protones unidos dentro del núcleo deben ser fundamentalmente diferentes de los neutrones y protones de existencia independiente. Esta conclusión está, además, apoyada por el hecho de que los neutrones no combinados tienen una vida media probable de sólo 13 minutos, mientras que los "neutrones" del núcleo viven tanto como los átomos.

CAMBIOS NUCLEARES Y ECUACIONES

Los cambios nucleares, tales como la síntesis de un átomo de helio a partir del número necesario de protones, neutrones y electrones, van acompañados por cambios en la masa. Sin embargo, para la mayoría de los casos, estos cambios en la masa son pequeños, comparados con el total de las masas de los átomos o partículas fundamentales que están mezclados; por lo tanto, podemos suponer que el principio de la conservación de la masa se cumple aproximadamente, aún para las reacciones nucleares.

Las reacciones nucleares pueden describirse brevemente mediante ecuaciones. La descomposición radiactiva del U^{238} puede representarse como sigue:

$$_{92}U^{238} \rightarrow {}_{2}He^{4} + {}_{90}Th^{234}$$

En este proceso se libera energía y hay una disminuición apreciable de la masa. Sin embargo, esta disminución es tan pequeña, que sólo puede descubrirse cuando se emplean instrumentos de gran precisión. En otras palabras, el uranio tiene una masa de 238 u.m.a.; forman, por designación, un átomo de helio con una masa de 4 u.m.a. y un átomo de torio con una masa de 234 u.m.a. Por lo tanto, con una aproximación razonable, hay conservación en la masa en esta reacción.

El principio de la conservación de la carga se cumple siempre. Las dos reglas de conservación proporcionan la clave para el ajuste de las ecuaciones que describen cambios nucleares. Si conocemos la partícula emitida en un proceso de descomposición radiactiva, siempre podemos deducir los productos de la desintegración. Por ejemplo, $_{6}C^{14}$ emite una partícula β cuando se descompone. La reacción completa debe ser:

$$_{6}C^{14} \rightarrow {}_{1}e^{0} + {}_{7}N^{14}$$

ya que el producto debe tener la misma masa que el núcleo $_{6}C^{14}$ y también una carga nuclear de +7. (La carga nuclear de +7 identifica al producto como nitrógeno.) En todas estas ecuaciones, la suma de los exponentes de la izquierda es igual a la suma de los exponentes de la derecha; la suma de los índices de la izquierda es igual a la suma de los índices de la derecha. Como otro ejemplo, consideremos la descomposición radiactiva de $_{14}Si^{27}$. Esta descomposición pro-

duce un positrón que es una partícula con la misma masa que el electrón, pero con carga positiva. La ecuación que describe este proceso debe ser:

$$_{14}Si^{27} \rightarrow {}_{1}e^{0} + {}_{13}Al^{27}$$

Además de los procesos radiactivos que se manifiestan en la naturaleza, ahora se producen muchas reacciones nucleares en el laboratorio. En esta época se dispone de numerosas máquinas desintegradoras de átomos, los cuales aceleran a las partículas elementales a velocidades tan altas, que pueden penetrar en el núcleo de un átomo y, por lo tanto, causar una reacción. Mucho antes de esto, en 1919, Rutherford observó la primera transformación nuclear artificial. Halló que las partículas α emitidas por el radio, podían reaccionar con un núcleo de nitrógeno, como se muestra en la ecuación:

$$_{7}N^{14} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}_{8}O^{17} + {}_{1}H^{1}$$

En la actualidad, se conocen muchas de estas reacciones nucleares. Los casos siguientes son ejemplos de ellas:

$$_{4}Be^{9} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}_{6}C^{12} + {}_{0}n^{1}$$
$$_{0}n^{1} + {}_{7}N^{14} \rightarrow {}_{6}C^{14} + {}_{1}H^{1}$$
$$_{4}Be^{9} + {}_{0}\gamma^{0} \rightarrow {}_{4}Be^{8} + {}_{0}n^{1}$$

Podemos comprobar que en cada uno de estos casos las ecuaciones son concordantes con la conservación de la masa y la carga.

RADIACTIVIDAD †

El hecho sorprendente no es que el núcleo de uranio emita espontáneamente una partícula α, sino que todas ellas se encuentren juntas. De acuerdo con lo discutido hasta ahora, el núcleo de uranio tiene 92 protones comprimidos con neutrones, para formar un núcleo de 10^{-12} cm de diámetro. Si sólo actuaran las fuerzas culómbicas, la mutua repulsión entre los protones separados por distancias tan pequeñas, sería fantásticamente grande. Por lo tanto, para que exista el núcleo, debemos recurrir a algún tipo especial de fuerza, la nuclear. Esta fuerza debe ser lo suficientemente grande para mantener unido el núcleo, a pesar de la enorme repulsión que se manifiesta entre los protones. (Aquí estamos suponiendo que cargas iguales se repelen a distancias menores de 10^{-12} cm.) Por ahora, aceptamos la existencia de dichas fuerzas como un postulado necesario. (Ver en el capítulo 27 una exposición de estas fuerzas.)

† Se supone que el estudiante que lea más allá de este tema, está familiarizado y comprende el material contenido en los apéndices del A al D.

El proceso de descomposición radiactiva es una consecuencia de la estructura nuclear de los átomos. Aparte de esto, nos proporciona una interesante ilustración de la forma en que podemos llegar a una descripción matemática de un fenómeno físico basándonos en muy pocas observaciones. Consideremos el proceso radiactivo

$$_{92}U^{238} \rightarrow {}_{2}He^{4} + {}_{90}Th^{234}$$

Este proceso es muy lento. Requiere 4 500 millones de años para que se desintegre la mitad de los átomos de uranio. Si examinamos varias muestras que contengan cantidades diferentes de $_{92}U^{238}$, encontraremos que: *a)* el número de tales desintegraciones por minuto, es decir, la velocidad de desintegración, es directamente proporcional al número de átomos $_{92}U^{238}$ presentes, o, de otra manera, *b)* la fracción de átomos que se desintegran en cualquier minuto es una constante y es la misma para cualquier muestra. Este enunciado es muy parecido al pronóstico estadístico de que en un año un 98 por ciento de los varones de 18 años se casarán en los Estados Unidos de Norteamérica. La interpretación es también similar, y a menos que el pronóstico tenga más información, no dirá *cuáles* de estos varones se casarán; esa predicción significa que, por azar, una cierta fracción de ellos lo hará, para fin de año. Análogamente podemos suponer que, al azar, una determinada fracción de estos átomos de uranio se desintegra cada minuto.†

Podemos expresar esta observación con la ecuación

$$\frac{dN}{dt} = -kN \tag{1}$$

en donde N es el número de átomos de $_{92}U^{238}$, t el tiempo, y k *la constante de velocidad.* (El valor de k depende del proceso. En otras palabras, k es diferente para $_{92}U^{238}$ y $_{6}C^{14}$.) La cantidad dN/dt representa el cambio en N, en un intervalo muy pequeño de tiempo, dt. Consecuentemente, dN/dt se llama *velocidad instantánea* (ver apéndice B), a la cual se le van átomos de uranio; el signo negativo del lado derecho es un artificio para mostrar que N decrece con el tiempo. Esta ecuación es el equivalente matemático de *(a)* en el párrafo anterior, es decir, dN/dt, la velocidad de desintegración, es proporcional a N, el número de átomos de $_{92}U^{238}$ presentes. Si trasponemos la Ec. 1 obtenemos

$$\frac{dN}{N} = -k\,dt \tag{2}$$

El estudiante puede verificar que esto es un enunciado matemático del inciso *(b)* del párrafo anterior.

† La situación para la descomposición radiactiva es diferente de la de los muchachos de dieciocho años. El abastecimiento de estos muchachos se mantiene casi constante por el crecimiento de los que tienen diecisiete; cuando se descompone un átomo radiactivo, el número de dichos átomos disminuye.

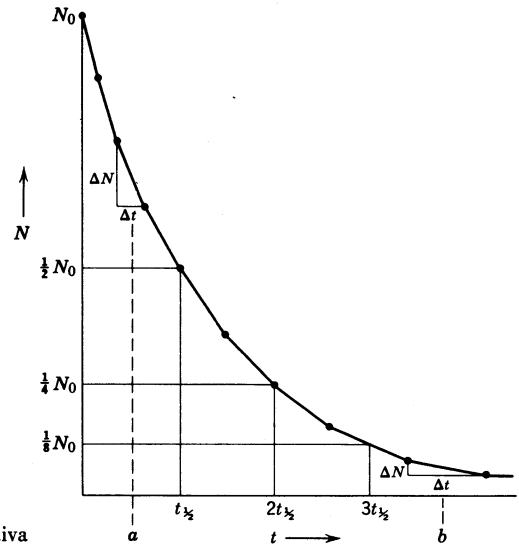


Fig. 4. Ley de la descomposición radiactiva

Como éste es nuestro primer encuentro con la representación diferencial aplicada a un problema físico, examinemos el significado de dN/dt en este caso específico. Comencemos un experimento en $t = 0$ con N_0 átomos radiactivos, y de allí en adelante, midamos N, el número de átomos radiactivos sobrantes, a diversos intervalos de tiempo. Tracemos una gráfica con los resultados, como se muestra en la fig. 4, pero en lugar de dibujar una curva bien delineada a través de los puntos, conectemos éstos con líneas rectas. Consideremos los resultados en el tercer intervalo de tiempo Δt en *a*. Correspondiente a este intervalo hay un cambio en N el cual representamos con $\Delta N = N_f - N_i$, en donde los subíndices i y f sirven para indicar valores de N al principio y al final del intervalo Δt. La relación $(\Delta N/\Delta t)_a$ es la tangente a la línea que une los dos puntos correspondientes a Δt en *a*, y representa la velocidad de desintegración en ese intervalo de tiempo. Si comparamos el valor de $\Delta N/\Delta t$ en *a* con aquéllos de tiempos posteriores en los que N es menor, encontramos que $\Delta N/\Delta t$ es también menor (en magnitud), en concordancia cualitativa, con la Ec. 1. Si tratamos de aplicar la Ec. 1 con $\Delta N/\Delta t$ en lugar de dN/dt, se presentan dificultades, porque la cantidad N es ambigua. (¿Debemos usar N_f o N_i?) A medida que hacemos Δt más y más pequeña, ΔN también va disminuyendo hasta que, finalmente, llegamos a un punto en donde N_i y N_f son prácticamente iguales. Desde un punto de vista enteramente práctico, cuando $(N_f - N_i/N_i)$ es menor que 0.05, podemos usar la forma aproximada †

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} \cong -kN_i \cong -kN_f \quad \left(\text{if } \frac{\Delta N}{N} < 0.05\right) \tag{3}$$

† El símbolo $\cong$ se lee "aproximadamente igual a"; el símbolo $\equiv$ se lee "igual a, por definición".

para obtener resultados suficientemente exactos para nuestros propósitos. Cuando hacemos esto, decimos que estamos suficientemente cerca del límite, es decir,

$$\lim_{\Delta t \to 0} \left(\frac{\Delta N}{\Delta t}\right) \equiv \frac{dN}{dt}$$

así, que

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} \cong \frac{dN}{dt} \dagger$$

Sin embargo, para que la Ec. 1 esté *totalmente* libre de ambigüedades y sea correcta, debemos hacer Δt menor y menor, hasta que $\Delta N/\Delta t$ corresponda a un valor dado de t, correspondiente a un valor dado de N. Entonces se aplica la Ec. 1 en su forma diferencial.

Supongamos que se quiere calcular el número de átomos radiactivos remanentes después de transcurrido un tiempo t y que ΔN es mayor. Para manejar este problema, consideremos la suma de una secuencia de cambios suficientemente pequeños de modo que la Ec. 2 es aplicable a cada cambio en la secuencia. En el lenguaje del apéndice B dicha suma es una integración. Así, partiendo de la Ec. 2 escribimos

$$\int_{N_0}^{N} \frac{dN}{N} = -\int_0^t k\, dt$$

y con la ayuda del inciso iii (apéndice B) esto se convierte en

$$\int_{N_0}^{N} d(\ln N) = -\int_0^t k\, dt$$

Las propiedades y la definición del logaritmo natural (ln) nos permiten rescribir esta ecuación como sigue:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt \qquad (4a)$$

o

$$\frac{N}{N_0} = e^{-kt} \qquad (4b)$$

Los puntos que se muestran en la fig. 4 corresponden a aquellos que se requieren en las Ecs. 4*a* y 4*b*.

Después de un período específico de tiempo $t_{1/2}$, el valor de N/N_0 se reduce a la mitad; en otras palabras, la mitad de los átomos radiactivos se han desintegrado. Esta *vida media* está determinada por k, y como puede verificarse sustituyendo $\frac{1}{2}$ por N/N_0 en la Ec. 4*a* la relación es:

$$t_{1/2} = \frac{k}{0.693} \qquad (5)$$

Los valores de $t_{1/2}$, como el valor de k dependen del proceso considerado; por ejemplo, para $_{84}Po^{213}$, $t_{1/2}$ es 4.2×10^{-6} seg, mientras para el $_{83}Bi^{209}$, $t_{1/2}$ es 3×10^{17} años. Con relación a la fig. 4, encontramos que N no se convierte en cero cuando $t = 2t_{1/2}$, sino que N/N_0 se hace $\frac{1}{2}$. Entonces, la forma de las Ecs. 4 es tal, que N/N_0 nunca se hace cero en ningún lapso infinito. Para cada vida media que pasa, el número de átomos disminuye a la mitad. Después de cinco vidas medias el valor de N es $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} N_0 = \frac{1}{32} N_0$.

Al aplicar las Ecs. 3 ó 4, es importante prestar atención a las unidades. El miembro izquierdo de la Ec. 2 no tiene unidades; por lo tanto, el miembro derecho $k\,dt$, tampoco las tiene. Esto puede ser cierto sólo si la constante de velocidad tiene las unidades del (tiempo)$^{-1}$. Para que las unidades se cancelen en el producto $k\,dt$, *debemos* usar las mismas unidades de tiempo para ambas.

Ejemplo. Problema 1. Un químico prepara 1.00 g de $_6C^{11}$ puro. Este átomo es radiactivo, y se desintegra como sigue:

$$_6C^{11} \rightarrow {}_1e^0 + {}_5B^{11}$$

Su vida media es de 21 min. ¿Cuál será el número de desintegraciones por segundo inmediatamente después de su preparación? ¿Cuántos gramos de carbono quedarán con exactitud un día después de su preparación?

Al resolver este problema, debemos usar las ecs. 3, 4 y 5. Ya que en estas ecuaciones tanto N como ΔN se refieren al número de átomos, la primera tarea será calcular el número de átomos en 1.0 g de $_6C^{11}$. Para esto, usaremos el hecho de que 1 u.m.a. es equivalente a 1.66×10^{-24} g (tabla 1) y que sólo un átomo de $_6C^{11}$ pesa 11.0 u.m.a., por lo que podemos escribir:

$$\frac{1 \text{ at. } {}_6C^{11}}{11.0 \text{ u.m.a.}} \times \frac{1 \text{ u.m.a.}}{1.66 \times 10^{-24} \text{ g } {}_6C^{11}} = \frac{1 \text{ at. } {}_6C^{11}}{18.3 \times 10^{-24} \text{ g } {}_6C^{11}}$$

A partir de este factor, podemos calcular el número de átomos de C^{11} en 1 g, como sigue:

$$\frac{1 \text{ at. } {}_6C^{11}}{18.3 \times 10^{-24} \text{ g } {}_6C^{11}} \times 1.00 \text{ g } {}_6C^{11} = 5.5 \times 10^{22} \text{ at. } {}_6C^{11}$$

Ahora, no es la vida media $t_{1/2}$ sino k, lo que aparece en la ec. 4. Antes de que podamos aplicar estas ecuaciones, debemos calcular k con la ayuda de la Ec. 5, obteniendo:

$$k = \frac{0.693}{21 \text{ min}} = \frac{33 \times 10^{-3}}{\text{min}}$$

Debido a que conviene trabajar con logaritmos negativos, reordenaremos la Ec. 4*a* como sigue:

$$-kt = \ln \frac{N}{N_0} = -\ln \frac{N_0}{N}$$

Esto es posible debido a las propiedades de los logaritmos:

Si al comenzar el experimento conocemos N_0, el número de átomos de $_6C^{11}$, podemos calcular N, el número que queda después de 1 segundo, a partir de la Ec. 4*a*. A partir de ésta podemos determinar el número que debe haberse descompuesto. Por lo tanto, podemos escribir:

$$2.303 \log \frac{N_0}{N} = \ln \frac{N_0}{N} = kt = \frac{33 \times 10^{-3}}{\cancel{\text{min}}} \times \frac{1}{60} \cancel{\text{min}}$$

(Obsérvese que expresamos el tiempo en las unidades apropiadas, así, que el producto kt, ¡no tiene unidades!) Esto se reduce a:

$$\log \frac{N_0}{N} = 0.00024$$

El valor de ese logaritmo es tan pequeño que resulta difícil encontrar el antilogaritmo exacto con los logaritmos ordinarios de cuatro o cinco decimales; de aquí que N_0 sea casi igual a N y el número de átomos que se desintegró, ΔN, debe ser pequeño, en comparación con el número de átomos radiactivos presentes. En vista de esto, la Ec. 3 es válida, y podemos escribir:

$$-\frac{\Delta N}{N} = k\,\Delta t = 0.55 \times 10^{-3}$$

en donde N es el número de los átomos de carbono al comenzar, y ΔN el número que se desintegra en 1 segundo. Sustituyendo N, encontramos:

$$-\Delta N = 0.55 \times 10^{-3} \times 5.5 \times 10^{22} \text{ at. } {}_6C^{11}$$

o

$$\Delta N = -3.0 \times 10^{19} \text{ at. } {}_6C^{11}$$

Como el número de átomos ${}_6C^{11}$ se reduce a la mitad cada 21 minutos, ΔN en 24 hs, ya no es pequeña en comparación con N; consecuentemente, deberá usarse la Ec. 4 para la segunda parte del problema. Otra vez debemos expresar t y k en tal forma que kt no tenga unidades. podemos hacerlo si expresamos un día en minutos. El resto del problema es sencillo, a saber:

$$\ln \frac{N_0}{N} = kt = \frac{33 \times 10^{-3}}{\text{min}} \times 1440 \text{ min}$$

$$2.303 \log \frac{N_0}{N} = \ln \frac{N_0}{N} = 47.5$$

y

$$\log \frac{N_0}{N} = 20.6 = 0.6 + 20$$

De acuerdo con las propiedades de los logaritmos, encontramos

$$\frac{N_0}{N} = (\text{antilog } .6) \times (\text{antilog } 20)$$

$$\frac{N_0}{N} = 4.0 \times 10^{20}$$

Esto nos conduce a:

$$\frac{N_0 \text{ at. } {}_6C^{11}}{4.0 \times 10^{20}} = N = \frac{5.5 \times 10^{22}}{4.0 \times 10^{20}} \text{ at. } {}_6C^{11} = 1.4 \times 10^2 \text{ at. } {}_6C^{11}$$

En otras palabras, después de 1 día, el número de átomos de $_6C^{11}$ que quedan es aproximadamente, 140. Si se nos preguntara cuántos gramos de $_6C^{11}$ quedan, mediante sencilla aplicación de las unidades, encontramos,

$$1.4 \times 10^2 \text{ at. } {}_6C^{11} \times \frac{18.3 \times 10^{-24} \text{ gm}}{\text{at. } {}_6C^{11}} = 25 \times 10^{-22} \text{ gm } {}_6C^{11}$$

PROBLEMAS

1. Calcúlese el número de átomos: en 16.0 g de $_8O^{16}$; 1.0 g de $_1H^1$; 4.0 g de $_2He^4$.
2. El cloro se encuentra en la naturaleza como 24% $_{17}Cl^{37}$ y 76% $_{17}Cl^{35}$. ¿Cuál es el peso promedio por átomo de cloro que se encuentra en la naturaleza?
3. Si ocurriera totalmente la siguiente desintegración:

$$_{92}U^{238} \rightarrow {}_2He^4 + {}_{90}Th^{234}$$

¿Cuántos gramos de $_2He^4$ se producirían a partir de 1.0 g de $_{92}U^{238}$?

Resp. 0.017 g.

4. Complétense las siguientes ecuaciones:

(*a*) $_3Li^7 + ? \rightarrow 2\,{}_2He^4$. *Resp.* $_1H^1$.
(*b*) $_3Li^7 + {}_1H^1 \rightarrow ? + {}_0n^1$.
(*c*) $_{15}P^{30} \rightarrow {}_{14}Si^{30} + ?$.
(*d*) $_1H^2 + {}_1H^3 \rightarrow {}_2He^4 + ?$ *Resp.* $_0n^1$.
(*e*) $_7N^{14} + {}_0n^1 \rightarrow ? + {}_1H^1$.
(*f*) $_{15}P^{31} + {}_1H^2 \rightarrow ? + {}_1H^1$.
(*g*) $_6C^{14} \rightarrow {}_7N^{14} + ?$. *Resp.* $_{-1}e^0$.
(*h*) $_1H^3 \rightarrow {}_{-1}e^0 + ?$.
(*i*) $_{15}P^{30} \rightarrow ? + {}_{+1}e^0$. *Resp.* $_{14}Si^{30}$.
(*j*) $_5B^{10} + ? \rightarrow {}_7N^{13} + {}_0n^1$.

Véase la tabla que está en la parte posterior de la portada, para encontrar la carga nuclear (número atómico de los elementos).

5. Si un gramo de $_1H^2$ reacciona totalmente con un exceso de $_{92}U^{238}$ según la ecuación:

$$_{92}U^{238} + {}_1H^2 \rightarrow {}_{93}Np^{238} + 2\,{}_0n^1$$

¿Cuál sería el peso del $_{93}Np^{238}$ producido?

6. Calcúlese, en el problema 5, el peso de los neutrones producidos.
7. En una reacción específica del tipo

$$_{95}Am^{241} + {}_2He^4 \rightarrow {}_{97}Bk^{243} + 2\,{}_0n^1$$

se producen 12.0×10^{23} neutrones. ¿Cuántos gramos de $_2H^4$ y $_{95}Am^{241}$ reaccionaron?

Resp. 4 g de $_2He^4$ y 241 g de $_{95}Am^{241}$.

8. Compruébese, sustituyendo en la Ec. 4, la relación

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

9. A partir de la Ec. 4, demuéstrese qué otra forma de esta ley sería aquélla en la que la fracción N/N_0 se divide por la mitad cada $t^{1/2}$; esto es,

$$\frac{N}{N_0} = \left\{\frac{1}{2}\right\}^{t/t_{1/2}}$$

10. Si observáramos los cambios que ocurren en el uranio durante su existencia, encontraríamos que 238.105 g de uranio produjeron 32.0016 g de partículas α, 0.0033 g de partículas β y 206.052 g de plomo. Dentro de la precisión indicada con estos resultados, dígase si esto concuerda con el principio de la conservación de la masa. ¿Puede explicarse detalladamente?

11. Indíquese mediante símbolos lo siguiente:

El helio con 2 neutrones y 2 protones en el núcleo.
El uranio con 142 neutrones y 92 protones en el núcleo.
El carbono con 5 neutrones y 6 protones en el núcleo.
El oxígeno con 7 neutrones y 8 protones en el núcleo.
El nitrógeno con 8 neutrones y 7 protones en el núcleo.
El kriptón con 50 neutrones y 36 protones en el núcleo.

12. El radio E es un emisor β con vida media de 5.0 días. Si una muestra contiene 1.0×10^{17} átomos, ¿cuál es la actividad (en desintegraciones por minuto) de la muestra?

Resp 1.0×10^{13} por minuto.

13. La determinación más èxacta de la vida media del ${}_6C^{14}$ sugiere que este valor es 5.58×10^3 años. El ${}_6C^{14}$ se produce constantemente en la atmósfera superior, debido a la interacción de los rayos cósmicos con el aire. Este carbono radiactivo se mezcla con el no radiactivo que, en forma de anhídrido carbónico, se encuentra en el aire. La velocidad de producción del ${}_6C^{14}$, a partir de rayos cósmicos, es igual a su velocidad de desintegración; consecuentemente, se mantiene en el aire una determinada concentración, de ${}_6C^{14}$. El carbono del aire (como anhídrido carbónico) se disuelve en el agua que hay en la tierra y también es utilizado por los seres vegetales, y, subsecuentemente, por los seres animales. Por esta razón, todos los seres vivientes tienen el mismo contenido de ${}_6C^{14}$ que el aire en el cual viven. Esta concentración es tal, que cada gramo de carbono experimenta 15.3 desintegraciones por minuto. ¿Qué fracción de estos átomos de carbono son ${}_6C^{14}$?

14. El carbono extraído del marco de la puerta de una casa construida en la época de Hamurabi de Babilonia tiene una actividad de 9.3 desintegraciones por minuto y por gramo de carbono. Si la casa se construyó inmediatamente después de haberse cortado (destruido) el árbol del cual se obtuvo la madera para el marco de la puerta, ¿podríamos determinar cuándo vivió Hamurabi?

Resp. 2 100 A.C. ($\pm$100 años).

15. Se encontró que el carbono extraído a partir de las envolturas de lino de uno de los pergaminos del mar Muerto tenía una actividad de 12.0 desintegraciones por minuto y por gramo de carbono. ¿Se puede calcular la edad de los pergaminos del mar Muerto? Si 12.0 desintegraciones/min/g de carbono probablemente corresponden a un valor entre 11.9 y 12.1, ¿qué clase de error puede encontrarse en este cálculo de la edad?

16. El ${}_{14}Si^{31}$ es radiactivo con una vida media de 150 minutos. Calcúlese el número de desintegraciones por minuto en 4.4 g de ${}_{14}Si^{31}$.

17. Un químico efectúa una reacción en la cual parte de 4.4 g de ${}_{14}Si^{31}$. Después de 16.00 hs. la reacción se ha completado. ¿Cuántos gramos de ${}_{14}Si^{31}$ quedan?

Resp. 0.052 g.

18. Si en el problema anterior el químico no es diestro y sólo ha reaccionado el 1% del ${}_{14}Si^{31}$ que queda después de las 16.00 hs, ¿cuál sería el número de desintegraciones por minuto en el producto?

19. El tamaño del núcleo, de hecho, varía con la masa nuclear. Si los protones y los neutrones son, más o menos, del mismo tamaño, la densidad del núcleo es más o menos constante. Con estas bases, calcúlese la relación del diámetro nuclear del ${}_{92}U^{238}$ con respecto al del protón.

20. Partiendo de los datos del problema 10, calcúlese cuánta energía se libera en el proceso indicado. Si toda la energía se desprendiera como energía cinética de las partículas, ¿cuál deberá ser la velocidad promedio de las partículas emitidas? (Suponga que todos los fragmentos tienen la misma velocidad.)

21. El uranio que se encuentra en la naturaleza contiene: $_{92}U^{234}$ ($t_{1/2} = 2.6 \times 10^5$ años), $_{92}U^{235}$ ($t_{1/2} = 7.1 \times 10^8$ años) y $_{92}U^{238}$ ($t_{1/2} = 4.5 \times 10^9$ años). ¿Cuál debe ser la composición del uranio que se encuentra en la naturaleza para mantener una constante? ¿Está de acuerdo este resultado con el peso atómico? ¿Será diferente del peso atómico del uranio que se encuentra en la naturaleza, en el año 1 000 000 D.C.?

22. El indio contiene dos isótopos: $_{49}In^{115}$ ($t_{1/2} = 6.00 \times 10^{14}$ años, un emisor β) y un isótopo estable, $_{49}In^{113}$. Una muestra de 1 g de indio natural se desintegra a la velocidad de 5.80×10^6 desintegraciones/año. Calcúlense los pesos atómicos promedio del indio natural.

23. Se sabe que una muestra de fósforo que contiene arena, está contaminada con cantidades pequeñas de $_{15}P^{32}$, un emisor β con una vida media de 14.3 días. Si una muestra de 1.0 g tiene una actividad tal que proporciona 10^{12} desintegraciones/min, ¿qué masa de $_{15}P^{32}$ está presente en la muestra? ¿Cuál será la actividad después de 31 días?

3

Estructura atómica

A fines del siglo XIX, muchos científicos se sentían complacidos; las teorías de la luz, la mecánica y la electricidad eran aceptadas virtualmente por todos, y los objetivos de numerosas investigaciones en física no perseguían más ambición que la de obtener con mayor exactitud los resultados ya establecidos. Estaba aún por llegar la sorpresa. En unas cuantas décadas más, la teoría ondulatoria de la luz —uno de los triunfos de la ciencia del siglo XIX— sería modificada por una teoría corpuscular; la mecánica newtoniana, la piedra angular de la física, tendría que ser reconstruida desde sus cimientos; los conceptos de masa, distancia y tiempo serían alterados, y se averiguaría que el comportamiento de las partículas se describe mejor por un modelo ondulatorio que por uno corpuscular. Estas descripciones, aunque no parezcan naturales, lo son, en realidad, más que las antiguas, ya que proporcionan una representación más adecuada de los hechos. Evidentemente, este conocimiento más completo de la naturaleza fue posible gracias a la previsión y audacia de unos hombres de ciencia que se atrevieron a atacar valientemente los fundamentos de la física que, tal como era conocida, no podía aportar teorías acordes con los resultados experimentales.

Aunque estos conceptos recientes revolucionaron la física, no llegaron a destruir en forma completa sus principios fundamentales. Cualquier adelanto verdadero de la física, creado por las nuevas teorías básicas sólo puede ampliar y generalizar áreas ya establecidas, como la mecánica newtoniana. Así, la moderna mecánica cuántica y la clásica mecánica de Newton son imágenes válidas de la naturaleza y simplemente la mecánica nos proporciona una imagen más exacta, pero aún incompleta, de la naturaleza.

Como una consecuencia de esta revolución, se concibió la teoría moderna del átomo, que si queremos comprender a fondo, nos exige familiarizarnos con los conceptos más recientes de la física. Un conocimiento completo requiere una larga exposición y el empleo de matemáticas superiores, cosa que no podemos hacer en este libro. Por otra parte, ignorar estos adelantos en absoluto, y dar sólo los resultados finales, sería deshonesto y engañoso. Por esta razón presentamos en las páginas siguientes, al menos, un conciso esquema de los conceptos que conducen a la teoría moderna del átomo.

TEORIA ONDULATORIA

Ondas. Todos nos hallamos familiarizados con las ondas; las vemos en la superficie tranquila de un estanque, en los mares, formando las olas. Y si desde un avión observáramos las que se producen a nuestros pies, advertiríamos que las crestas de estas ondas se extienden en patrones regulares hasta donde alcanzamos con la vista. Son ondas periódicas en el espacio; en otras palabras, la distancia a partir de la cresta de una hasta la de su continua siempre es la misma. La distancia de cresta a cresta se conoce como la longitud de onda λ.

Ahora supongamos que en lugar de contemplarlas desde el aire, nos sentamos en la playa y las miramos conforme fluctúan hacia nosotros. Entonces notaremos que las crestas de las ondas aparecen regularmente, quizá una cada 20 segundos. Por lo tanto, las ondas son también periódicas en el tiempo. El número de crestas por unidad de tiempo se conoce como la frecuencia, ν. En este caso, la frecuencia es de 3 por minuto.

La tercera propiedad de las ondas es su velocidad de movimiento. A partir de nuestras observaciones —aérea y terrestre—, sabemos que una onda llega a la playa cada 20 segundos y que la distancia entre estas ondas es de 3 m. Si continuaran espaciadas regularmente, las crestas se deberían mover a 9 m/min. A menudo se utiliza el símbolo v para la velocidad, pero en el caso de la luz se acostumbra usar el símbolo c. Hay una relación obvia entre la longitud de onda, la frecuencia y la velocidad. Esta es:

$$\lambda \times \nu = v$$

y es la misma para todos los tipos de ondas.

Consideremos ahora una onda que *no* se desplaza, por ejemplo, la de la cuerda en vibración de un violín, que está fijada por ambos extremos a la madera de la estructura, pero en libertad de moverse arriba y abajo. Examinemos el movimiento ascendente y descendente cuando estiramos el centro de esta cuerda. Si registramos cinematográficamente, podremos ver que vibra hacia arriba y hacia abajo en el centro, mientras que los extremos permanecen fijos. Un solo cuadro de esta película cinematográfica se asemejaría al esquema de la fig. 1*a*. Esta imagen también puede considerarse como una gráfica del desplazamiento instantáneo (y) de la cuerda, a partir de su posición de equilibrio como una función de la distancia (x) a partir de un extremo. La frecuencia de esta vibración es característica de la cuerda de violín. Si estiramos con más fuerza, podemos aumentar el desplazamiento de la cuerda a partir de su posición de equilibrio, esto es, su amplitud, pero no podemos alterar su frecuencia.

Esta onda en la cuerda del violín se conoce como una onda estacionaria, porque su cresta siempre permanece en la misma posición, sin desplazamiento. La onda esquematizada en la fig. 1*a*, corresponde sólo a una media onda o huso. Una onda completa tendrá dos husos, uno convexo y el otro cóncavo, como se indica en la fig. 1*b*.

Si estiramos la cuerda del violín, no en la parte media, sino a un cuarto de la distancia de uno de los extremos, y escuchamos las vibraciones producidas por la misma, oiremos un tono considerablemente más alto que el original. Un músico reconocería que esta nueva nota es una octava más alta. Una fotografía instantánea de la cuerda nos revelería que ahora tenemos la onda completa ilustrada en la fig. 1*b*. La elongación máxima se manifiesta a un cuarto de la longitud de la cuerda y la mínima a tres cuartos de la longitud de la misma. A partir de esta cuerda de violín podemos producir otros tonos. Por ejemplo, podemos estirarla a un sexto de su longitud contado desde un extremo y obtener la curva que se indica en la fig. 1*c*. Si estiramos la cuerda en un octavo de su longitud, a partir de un extremo, obtendremos la curva indicada en la fig. 1*d*.

Debido a que ambos extremos están fijos, sólo son posibles ciertas longitudes de onda en una cuerda de violín; estas ondas contienen un número entero de husos. En esta descripción, λ_0 se conoce como la longitud de onda *fundamental*. Las ondas que corresponden a las figs. 1*b*, 1*c* y 1*d*, son llamadas primer sobretono, segundo sobretono y tercer sobretono, respectivamente; teóricamente, está permitido un número infinito de ellas. En general, las longitudes de onda del tono fundamental más todos los sobretonos están dadas por la expresión

$$\lambda = \lambda_0/n$$

en donde n es cualquier número entero positivo. Así, en este sencillo caso unidimensional, cualquier onda estacionaria está especificada por el valor del número entero n.

¿Cómo se verían las vibraciones en la superficie del parche de un tambor cuadrado? En cualquier sección transversal del parche (fig. 2) hallaremos comportamiento del tipo encontrado con la cuerda del violín, o sea, un número par de husos entre los dos extremos fijos (indicadas como a, a', b y b'). Para especificar las ondas en dicho parche, por lo tanto, necesitan los dos juegos de números (N y L), uno para el eje de las a-a' y otro para el eje de las b-b'. Cada uno de éstos tiene una serie de valores posibles que corresponden a enteros positivos.

Con vibraciones tridimensionales, necesitan los tres números para especificar un tipo particular de vibración. Sean éstos N, L y M. En algunos casos, los mismos son independientes; el hecho de que N asuma el valor 1 no causa restricción alguna en el número asumido por L. Sin embargo, ocasionalmente, las coordenadas usadas para describir el sistema son tales que estos tres números no son independientes y, si N asume un determinado valor, esto restringe automáticamente los valores de L y M.

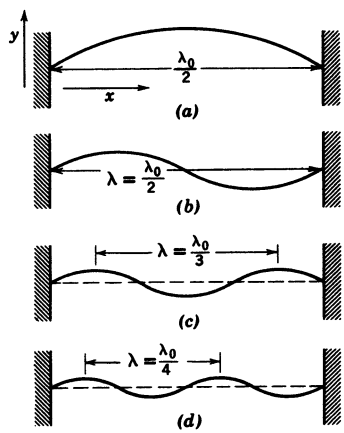


Fig. 1. Ondas estacionarias

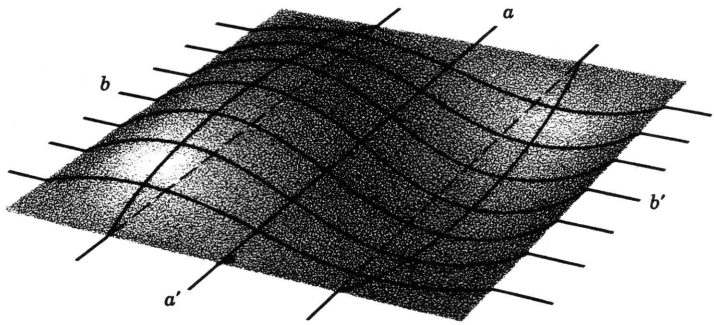


Fig. 2. Ondas en una cabeza de tambor cuadrado

Por último, subrayemos que al concurrir varias ondas en el mismo lugar, los resultados observados corresponden a la suma de los resultados. Así, si tenemos dos ondas, *a* y *b*, que se mueven juntas, como se indica en las figs. 3*A* y 3*B*, el resultado será una onda formada por la adición de estas dos ondas separadas. En la parte (*A*), las ondas separadas se refuerzan mutuamente, por lo que resulta una onda de mayor amplitud que cualquiera de las otras contribuyentes. En la parte (*B*), la onda *a* está ascendiendo, mientras la onda *b* está descendiendo; de aquí que el resultado sea una onda de menor amplitud que las ondas componentes.

Consideremos ahora, como un tercer ejemplo del comportamiento de las ondas, la situación mostrada en la fig. 3*C*. En esta gráfica, hemos representado un grupo de ondas de la misma amplitud y frecuencia, que difieren sólo en la fase, es decir, el punto en el cual se convierten en cero. Si sumamos todas estas ondas, veremos que *a* anula *a'*, *b* anula *b'* y *c* anula *c'*; de donde la resultante será cero. Es un principio general que las ondas que difieren sólo en fase por cantidades variables, siempre se anulan mutuamente.

Radiación electromagnética. La luz visible tiene un carácter ondulatorio. La velocidad de la luz es 3×10^{10} cm/seg; la longitud de onda varía a partir de unos 8 000 Å hasta 4 000 Å. Además de este tipo de radiación electromagnética visible también hay tipos invisibles que se mueven a la misma velocidad y poseen propiedades semejantes; un ejemplo es el radar, cuya longitud de onda se aproxima a 1 cm. Las ondas de la radio también son un tipo de radiación electromagnética y sus longitudes de onda llegan hasta 1 000 metros. Las ondas caloríficas entran en esta clasificación; sus longitudes de onda comprenden desde unas 0.8 micras (μ) hasta 1 000 micras. Todos estos tipos de radiación tienen una longitud de onda mayor que la luz visible. En el lado más corto de la escala, se encuentra la luz ultravioleta, la cual posee una longitud de onda entre 4 000 y 100 Å, y los rayos X, que tienen longiutdes de onda entre 10^{-6} y 10^{-9} cm. Todavía, a longitudes de ondas más cortas, se encuentran los rayos γ desprendidos en las transformaciones radiactivas y los rayos cósmicos del espacio exterior. Todos éstos son ejemplos de radiaciones electromagnéticas.

La amplitud de onda de una cuerda para violín, en vibración, se relaciona con su desplazamiento. Sin embargo, ¿con qué identificaremos la amplitud de una onda luminosa? El desarrollo de la teoría de la luz nos demuestra que el cuadrado de la amplitud de una onda luminosa es proporcional a la energía o intensidad lumínica.

Analicemos el origen de la luz. Puesto que las ondas de la radio son una porción del espectro electromagnético, vamos a examinarlas previamente. Haciendo pasar por una antena una corriente alterna de alta frecuencia, podemos generar ondas de radio. En otras palabras, una corriente de electrones fluye dentro de una antena, primero hacia arriba, después hacia abajo, y luego otra vez hacia arriba. Esta generación de ondas se produce como resultado de la aceleración de una carga electrónica.

Si conectáramos un protón y un electrón mediante un resorte y los hiciéramos vibrar, éstos constituirían una antena diminuta de la que emanarían radiaciones electromagnéticas. La frecuencia de las ondas de la radio es igual a la de la corriente oscilante dentro de la antena; también la luz generada por el protón y el electrón, acoplados mediante un resorte, sería de la misma frecuencia que la de las vibraciones mecánicas. Esta es la imagen *clásica* del origen de las radiaciones electromagnéticas.

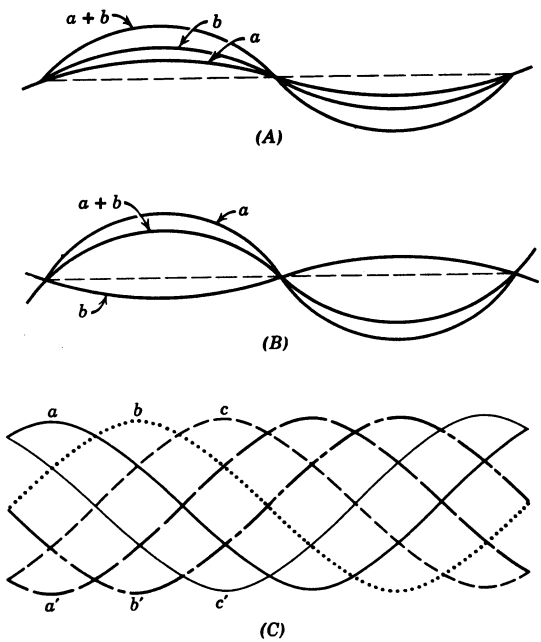


Fig. 3. Interferencia

TEORIA CUANTICA 1900-1910

La teoría cuántica nació, de hecho, en el primer año del siglo XX. Los físicos estaban desconcertados en esa época por las peculiaridades de la radiación de ondas caloríficas —una forma de radiación electromagnética— fueron descritas como si su origen fuera un conjunto de osciladores del tipo descrito en la fig. 4. Tales osciladores vibrarían con una amplitud creciente cuando se les calentara, emitiendo luz, como si fueran diminutas antenas. Tomando como base este modelo, fue posible explicar algunas (pero no todas) de las observaciones experimentales.

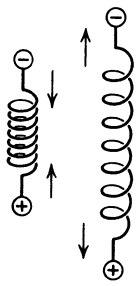


Fig. 4. Osciladores

Planck demostró en 1900 que la concordancia de la teoría con los hechos estaría esencialmente completa si es establecieran los postulados siguientes:

1. Para cada oscilador hay un *átomo* o *cuanto* de energía. Por lo tanto, la energía de un oscilador sólo puede ser múltiplo de este cuanto de energía. El valor de este cuanto está relacionado con la frecuencia del oscilador; un cuanto es $h \times \nu$, en donde h es una constante universal igual a 6.626×10^{-27} erg/seg.

2. Un oscilador con la energía $E = nh\nu$ no emite radiación en forma continua, sino en ráfagas que contengan uno o más cuantos de energía.

Estos postulados de Planck se resumen en el dibujo de la fig. 5, denominado *diagrama de energía*. Si proporcionamos energía a uno de los osciladores de Planck, la amplitud no aumentará en forma continua. Empezará a vibrar repentinamente con una amplitud correspondiente a $E = h\nu$. Si proporcionamos aún más energía, la amplitud no aumentará, a menos que proporcionemos suficiente energía para aumentarla hasta un valor correspondiente a $E = 2h\nu$. De modo que la ganancia de energía sólo puede manifestarse en incrementos de $h\nu$. Si pudiéramos observar dicho oscilador imaginario mientras emite una cantidad de luz con una energía $h\nu$, hallaríamos que la amplitud no desaparece lentamente a medida que emite la luz, antes, al contrario, la amplitud cambiaría instantáneamente, desde la correspondiente $E = 2h\nu$, en la que corresponde a $E = h\nu$. Al mismo tiempo se emitiría una ráfaga de radiación.

Tal como Planck formuló esta teoría, se refiere sólo a los osciladores mismos. Es decir, que aunque los cambios de energía del oscilador fueran discontinuos, se creyó que la luz emitida se comportaría de acuerdo con el concepto ondulatorio tradicional. Einstein, en el año de 1905, demostró que el efecto fotoeléctrico (es decir, la expulsión de electrones a partir de un metal cuando se expone a la luz) podía describirse mejor suponiendo que la luz misma era corpuscular y que cada corpúsculo de luz, cada *fotón*, tenía una energía igual a $h\nu$.

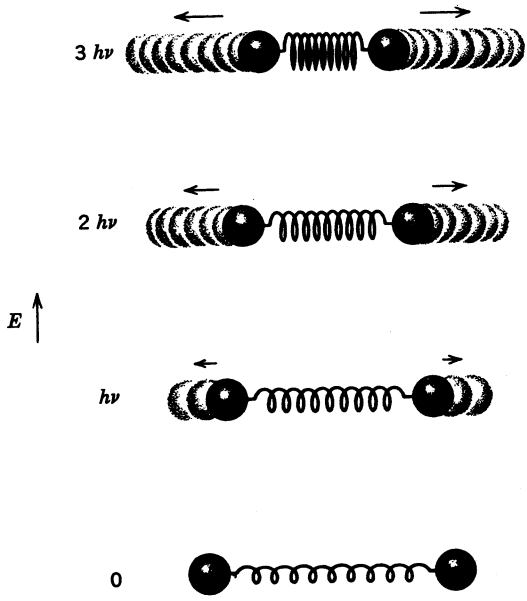


Fig. 5. Estados de energía en osciladores

TEORIA CUANTICA 1910-1920

Por entonces se sospechó que un átomo de hidrógeno estaba formado por un protón y un electrón. Pero, ¿cómo se mantenían juntos? ¿Podría un electrón establecer una órbita estable alrededor del protón, como un satélite alrededor de la Tierra?

¡No! Si un electrón girara alrededor de un protón, estaría sometido a una aceleración constante (véase apéndice A); de aquí que, según la imagen clásica de la luz, desprendería energía en forma de una radiación electromagnética. Esta pérdida de energía retendría al electrón que, en menos de un microsegundo, caería dentro del núcleo.

Bohr pudo resolver esta dificultad basándose en postulados paralelos a los que Planck usó para explicar la radiación de los cuerpos incandescentes. **Primer postulado de Bohr:** *Para ciertos valores de P_a el momento angular del electrón ocurre radiación.*

Los valores para órbitas estables son:

$$mvr \equiv p_a = \frac{nh}{2\pi} \qquad n = 1,2,3 \ldots \text{ (un entero)} \tag{1}$$

En la Ec. 1, m es la masa del electrón, v es la magnitud de su velocidad, y r es el radio de la órbita circular. En estas órbitas estables el electrón es acelerado en una cantidad v^2/r (apéndice A), en donde v^2 es el cuadrado de la magnitud de la

velocidad. Esta aceleración ocurre debido a que el electrón está sometido a una fuerza culómbica, e^2/r^2, en donde e es la carga electrónica.†

En consecuencia, formulamos:

$$F = m \times a \qquad \text{o} \qquad \frac{e^2}{r^2} = m \times v^2/r$$

Esta relación puede redefinirse en términos del momento angular como sigue:

$$p_a^2/mr^3 = e^2/r^2 \tag{2}$$

La energía total de dicha órbita está dada por

$$E = -e^2/r + p_a^2/2mr^2 \tag{3}$$

El primer término de la derecha representa la energía potencial del electrón en el átomo de hidrógeno con relación a la energía cuando el electrón y el protón están separados por una distancia "infinita" (apéndice A). El segundo término, como puede comprobarse por sustitución de la definición para el momento angular, es simplemente la energía cinética, $\frac{1}{2}mv^2$.

Si sustituimos la Ec. 1 en Ec. 2, encontramos que los radios de las órbitas estables son

$$r = n^2h^2/4\pi^2me^2 \tag{4}$$

Con esto, y las Ecs. 1 y 3, podemos derivar una expresión para la energía de cada una de estas órbitas estables; ésta es:

$$E = -2\pi^2me^4/n^2h^2 \tag{5}$$

Por tanto, para el átomo de hidrógeno hay una serie de órbitas posibles, semejantes a las que vemos en esquema en la fig. 6. Un electrón se puede mover de una órbita más grande a otra más cercana al núcleo, por un salto discontinuo, y todas las órbitas que están entre aquellas indicadas por la Ec. (4) son imposibles.

La fig. 7 muestra un diagrama de niveles de energía para el modelo del átomo de hidrógeno, según Bohr, cada línea representa uno de los niveles de energía permitidos, y la distancia de cada línea a la región cuadriculada es proporcional a la energía de cada nivel energético de acuerdo con la Ec. (5). Comparando las figs. 6 y 7, podemos relacionar el tamaño de la órbita con la energía. De acuerdo con las Ecs. (4) y (5), a medida que n se hace más grande, el tamaño

† Para átomos con un electrón, la carga del núcleo es algún múltiplo, Z, de la carga electrónica. En general, podemos representar la fuerza culómbica como Ze^2/r^2. Las ecuaciones posteriores a este punto serán correctas si usamos Ze^2 para e^2 donde quiera que aparezca.

de la órbita aumenta, y la energía se aproxima a la de un electrón o un protón que estén aislados. En el límite, cuando $n = \infty$, el electrón y el protón están totalmente separados y la energía es, como debe ser, cero.

Ya en 1910 hacía más de treinta años que se disponía de los datos experimentales necesarios para verificar la teoría de Bohr. Cuando se calienta el hidrógeno atómico a muy alta temperatura, emite luz de un color inconfundible que contiene sólo ciertas longitudes de onda. Debido al método de análisis, estas longitudes de onda características son denominadas *líneas* del *espectro* del hidrógeno. Balmer estableció, en 1885, que las líneas de la región visible quedaban especificadas por la ecuación

$$\frac{\nu}{c} \equiv \frac{1}{\lambda} = R_0 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

en donde R_0 es una constante y n un entero mayor que 2. Posteriormente, se descubrió que con esta misma ecuación se representaban otras series de líneas en la región infrarroja y ultravioleta con sólo sustituir el 2 por 1, 3, 4, ó 5. Estos datos se pueden explicar con la ayuda del **segundo postulado de Bohr:** *Cuando un átomo emite luz, el electrón desciende de un nivel más elevado a uno más bajo. La longitud de onda de la luz emitida queda dada por la ecuación:*

$$\Delta E = h\nu \equiv \frac{hc}{\lambda} \quad \text{or} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} \tag{6}$$

en donde ΔE es la diferencia de energía entre los niveles. El uso de las Ecs. (5) y (6) proporciona la relación

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_l^2} - \frac{1}{n_h^2} \right) \tag{7}$$

en donde n_l y n_h son los números cuánticos de los niveles inferior y superior. Es evidente que esto concuerda con la fórmula de Balmer, si n_l se toma como 2. En otras palabras, las transiciones que corresponden a la serie de Balmer son aquéllas que se indican con flechas en la fig. 7.

La teoría de Bohr proporciona no sólo una interpretación cualitativa de los espectros, sino también, por medio de la Ec. (7), una interpretación cuantitativa. Todas las constantes que aparecen en su expresión pueden determinarse mediante experimentos distintos a los espectroscópicos y, por lo tanto, podemos calcular independientemente las líneas esperadas para la serie de Balmer. La tabla 1 ofrece una comparación entre los resultados calculados y los experimentales. Por tratarse de una concordancia realmente notable, ésta aporta un argumento irrebatible acerca de validez esencial de dicha teoría.

Este tratamiento simplificado de Bohr, del átomo de hidrógeno, ignoró el hecho de que la rotación del electrón va acompañada por una correspondiente rotación del protón alrededor

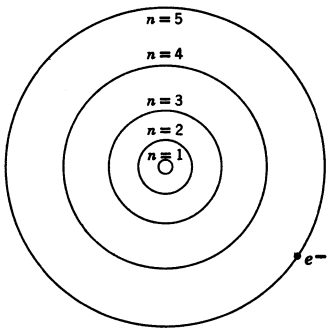


Fig. 6. Orbitas de Bohr.

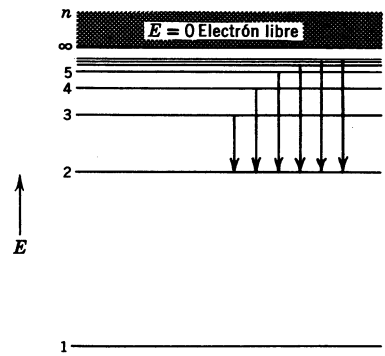


Fig. 7. Niveles de energía de un átomo de hidrógeno. (Los niveles superiores están realmente mucho más juntos; para una mejor comprensión, hemos distorsionado la escala vertical.

del centro de masas. Si tomamos en consideración esta mutua rotación, la masa en la ecuación (5) no es la masa del electrón, 9.1091×10^{-28} g, sino que es una masa reducida, $\mu = 9.1033 \times 10^{-28}$ g.

Calculemos algunas de las cantidades que caracterizan un átomo de hidrógeno en su nivel de energía mínima. El radio de la órbita es 0.529 Å, y la velocidad del electrón es 2×10^8 cm/seg, aproximadamente el 1% de la velocidad de la luz. Si nos detenemos por un momento a considerar la pequeñez del átomo, dicha velocidad es, en verdad, impresionante, el electrón circula alrededor del protón 6.7×10^{15} *veces por segundo.*

El movimiento asignado al electrón en el átomo de Bohr es, por supuesto, muy similar al del sistema solar. Sin embargo, en éste las órbitas no sólo son circulares sino, a menudo, también elípticas. Sommerfeld hizo la sugestión de que deberíamos considerar la posibilidad de tales órbitas elípticas en dónde no sólo hay un movimiento normal a una línea radial, sino también movimiento en la dirección radial. Para hacer concordar ambos tipos de movimiento deberían cuantizarse. (El momento radial varía de un lugar a otro en una órbita elíptica; por lo tanto, la condición cuántica postulada para el movimiento radial es un poco complicada.)

TABLA 1. Espectro de Balmer para el hidrógeno

n_h	λ (Å) experimental (al vacío)	λ (Å) cálc. de Ec. (5) ($m = \mu = 9.1033 \times 10^{-28}$ g)
3	6564.6	6564.8
4	4862.7	4862.8
5	4341.7	4341.8
6	4102.9	4103.0

El efecto neto de esta modificación fue que el número cuántico n se transforma en la suma de dos números cuánticos; esto es,

$$n = (k + n_r)$$

El número cuántico k está asociado con el momento angular en forma sencilla, igual que n estaba en el modelo original. El número cuántico n está asociado con el momento radial. Cuando n_r es igual a 0, de nuevo tenemos una órbita circular sin movimiento radial. De acuerdo con la ecuación que define el momento angular, cuanto más grande sea el valor de k para una órbita elíptica, más alejado estará el electrón, en promedio, del núcleo. En la fig. 8 tenemos un esquema mostrando dos órbitas posibles $n = 2$. En el modelo de Bohr-Sommerfeld la energía todavía está expresada por la Ec. (5), pero se puede asociar más de una órbita, o *estado* a un determinado nivel de energía. Los estados diferentes con la misma energía se denominan estados *degenerados*.

TEORIA CUANTICA, 1924-?

Si bien la teoría de Bohr-Sommerfeld para el átomo de hidrógeno arraigó al explicar muchos de los detalles del espectro atómico del hidrógeno, resultó insuficiente al pretender explicar los detalles de la estructura atómica de átomos mayores. Pero reviste más importancia que en ciertos casos se creyó podrían ser aplicadas, las predicciones de la teoría y no concordaron los resultados experimentales. Así, la teoría de Bohr ofreció solamente una explicación fragmentaria de la estructura atómica de la materia.

Mientras era ensayada la teoría de Bohr y se consideraba insuficiente, se estaban realizando experimentos en otros campos; aquéllos, finalmente, condujeron a la imagen moderna del átomo. Uno de los más revolucionarios estudios concernía a la naturaleza de la luz.

Ondas similares a corpúsculos. Einstein sugirió en 1905 que no sólo era discontinuo el proceso de radiación a partir de los cuerpos negros, sino que podía afirmarse que la misma radiación era discontinua. Esto hace pensar que las ondas luminosas son de carácter corpuscular. Si fuéramos a describir las ondas luminosas como corpúsculos, ¿cuál sería la propiedad de éstos? ¿Cómo se comportarían?

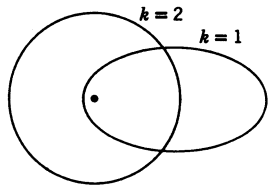


Fig. 8. Orbitales del átomo de Bohr-Sommerfeld para $n = 2$.

La respuesta fue dada en 1922 por A. H. Compton. En los estudios sobre rayos X, se encontró que la luz de longitud de onda suficientemente corta chocaría con un electrón y, al hacerlo, le trasmitiría energía cinética. Esto es exactamente lo que esperaríamos en una colisión entre dos partículas materiales. Además, agregó que el momento p de un fotón estaba dado por la fórmula

$$p = h/\lambda$$

en donde h es la constante de Planck y λ es la longitud de onda de la luz. Esta ecuación nos demuestra que con cada fotón debemos asociar un momento.

Microscopio de rayos γ. Heisenberg aprovechó este nuevo método de descripción para demostrar que hay límites inalterables para la exactitud de las observaciones. Para esto, planeó un experimento imaginario en el cual un rayo de partículas, de momento conocido, era examinado con el microscopio imaginario de la fig. 9. En este experimento, se usa un rayo de luz para determinar, con la máxima precisión posible, la posición de una partícula. Los principios de la óptica clásica nos dicen que con una determinada longitud de onda hay un límite definido para la exactitud de las medidas realizadas con un microscopio. La mínima incertidumbre, Δx, en una determinada posición microscópica, es llamada el poder de resolución, y para todos los microscopios este límite está especificado por la fórmula:

$$\Delta x = \lambda/(2 \operatorname{sen} \theta)$$

en donde θ es el ángulo indicado en la fig. 9. Así, usando una longitud de onda corta y apropiada, podemos disminuir esta incertidumbre en la posición Δx,

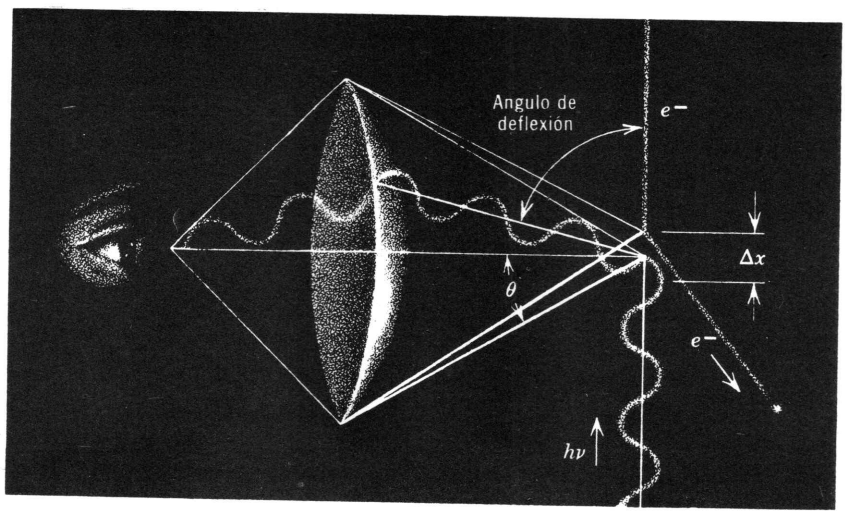


Fig. 9. Microscopio Heisenberg de rayos γ.

hasta una cantidad pequeña. Sin embargo, al hacerlo, incrementamos el momento del fotón de luz. En una colisión entre dos partículas (o entre una partícula y un fotón corpuscular) se manifiesta un cambio en el momento individual de cada partícula, aun cuando la suma de los dos momentos no se altera ni antes ni después de la colisión. La cantidad de momento ganado o perdido por la partícula durante la colisión se incrementa con el momento del fotón de luz. Por lo tanto, si intentamos hacer pequeña a Δx haciendo pequeña a λ, incrementamos el momento del fotón e incrementamos Δp, la incertidumbre introducida por la observación en el momento de la partícula. Así, la incertidumbre en la posición de la partícula Δx, y la incertidumbre en el momento Δp, están inversamente relacionadas. Esto se conoce como el *principio de indeterminación de Heisenberg*, y puede exponerse matemáticamente como sigue:

$$\Delta p \, \Delta x \cong \text{constante} = h \quad \text{(constante de Planck)}$$

El aspecto sorprendente de esta relación es que la constante viene a ser h (véase la sección siguiente). Por lo tanto, cuanto mayor sea la precisión con que midamos la posición, haremos más incierto el momento. Para indicar esto con menor exactitud, si supiéramos dónde estaba la partícula, no sabríamos con qué rapidez se estaba moviendo, y si lo supiéramos no sabríamos en dónde estaba.

Es natural que nos preguntemos si esta relación de indeterminación de Heisenberg se debe a los defectos de nuestros instrumentos de medida o constituye una propiedad fundamental de la naturaleza. La respuesta carece de importancia, por cuanto la indeterminación está motivada por una falla de todos los instrumentos que se conocen en esta época y, además, es la propia de cualquier instrumento que podamos construir. Como en la ciencia, sólo estamos interesados en cosas mensurables, es forzoso aceptar esta indeterminación como una regla fundamental e inherente a la naturaleza. Esto implica que no podemos medir nada sin trastornarlo un poco, y es algo que parece razonable. Para observar una cosa, nuestros sentidos deben unirse a esa "cosa". La unión puede efectuarse sólo mediante un rayo de luz, mas no la habrá si la luz no existe. De aquí que siempre haya una pequeña alteración a menudo no determinable, en todas las medidas.

La incertidumbre en las mediciones no es importante para los cuerpos grandes; si lo fuese, anularía las leyes de la mecánica. Así, para que este principio no sea erróneo, la indeterminación que se predice para los objetos grandes o largos, ha de ser insignificante. Veamos si es éste el caso: Supongamos que deseamos señalar la posición de un garbanzo que pesa 1 g dentro de 10^{-8} cm (1 Å). Si definitivamente determináramos la posición con una exactitud de 1 Å, estaríamos inseguros sobre el momento, y no podríamos decir que estaba inmóvil. De acuerdo con la ecuación, $\Delta p \ \Delta x = h$, podría estarse moviendo hacia la derecha o a la izquierda, a velocidades tan altas como 2 Å por milenio. La apreciación no es tan ridícula cuando consideramos una pequeña partícula como el electrón. Según el principio de indeterminación, si localizamos este electrón con una incertidumbre de 1 Å, nuevamente el momento estaría indeterminado. Sin embargo, en este

caso, el electrón podría estar moviéndose a la derecha o a la izquierda con una velocidad aproximada de 1 porciento de la velocidad de la luz. Como al discutir la estructura del átomo estamos interesados en estas pequeñas partículas, habremos de tener en cuenta seriamente esta indeterminación. Para partículas más grandes, visibles al ojo humano, esto ya no es un factor estimable.

Si aceptamos el principio de indeterminación, debemos rechazar el modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno. El asignar una órbita definida a un electrón es inadmisible; los modelos planetarios del átomo están equivocados.

Derivación de la relación de indeterminación. El principio de indeterminación puede derivarse en una forma general aplicable a cualquier examen científico. Para simplificar esta derivación, limitémonos al procedimiento experimental en el que se utiliza un microscopio de rayos γ. El lente del microscopio no diferenciará entre un cuanto de luz (1), desviado en un pequeño ángulo $\pi/2 - \theta$, y un cuanto de luz (2) desviado en un ángulo grande $\pi/2 + \theta$. *Estos y todos los fotones con una desviación intermedia no podrán distinguirse cuando miremos a través del microscopio.* Si tomamos el punto de vista de la partícula, veremos que el fotón 1 perdió una pequeña cantidad de momento en la dirección x y el fotón 2 perdió una cantidad aún más grande. El cambio, en momento en la *dirección* x en estos casos extremos, estará dado por las fórmulas:

Caso 1: $$p_i - p_f = p_i - p_i \operatorname{sen} \theta = h/\lambda \cdot (1 - \operatorname{sen} \theta)$$

Caso 2: $$p_i - p_f = p_i + p_i \operatorname{sen} \theta = h/\lambda \cdot (1 + \operatorname{sen} \theta)$$

De acuerdo con la ley de la conservación del momento, este cambio podría ocurrir siempre y cuando la partícula que observamos haya ganado o perdido un momento x.† Conforme a nuestras observaciones, esta ganancia o pérdida de momento podrá ser cualquiera a partir de $p_i - p_i \operatorname{sen} \theta$ hasta $p_i + p_i \operatorname{sen} \theta$. Así, al determinar la posición de esta partícula, hemos dejado indeterminado el momento x hasta el grado siguiente:

$$\Delta p = 2\frac{h}{\lambda} \operatorname{sen} \theta$$

También habría una incertidumbre en la posición de la partícula debido al limitado poder de resolución, Δx, del microscopio. El producto de la incertidumbre en el momento y la incertidumbre en la posición resulta ser.

$$(\Delta p\, \Delta x) = \left(\frac{2h}{\lambda} \operatorname{sen} \theta \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta}\right)$$

que se reduce a

$$\Delta p\, \Delta x = h$$

Por lo tanto, es totalmente independiente el producto de las incertidumbres de la longitud de onda de la luz usada, siendo el mismo para todos estos experimentos.

Corpúsculos en forma de onda. Poco después de los experimentos de Compton, de Broglie demostró que era razonable (basándose en la relatividad) esperar que las partículas mostraran propiedades ondulatorias. La longitud de onda de una

† En términos precisos, éste es un tratamiento aproximado, ya que se ignoran las correcciones relativistas y el efecto Compton.

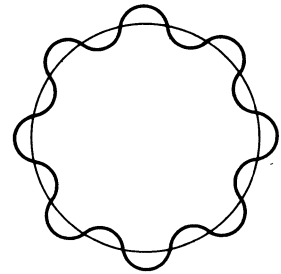


Fig. 10. Onda sencilla de un electrón de un átomo de H.

partícula en movimiento se consideró que estaba determinada por una ecuación semejante a la que se usó para describir el carácter de partícula de las ondas de luz. Esta es:

$$p = mv = \frac{h}{\lambda}$$

En esa época, no estaba clara la interpretación de esta "onda". Se supuso que donde "había" un electrón, de acuerdo con una descripción clásica, "había" también una onda.

Sobre esta base, las órbitas de Bohr corresponderían a ondas como las ilustradas en la fig. 10. Estas ondas son las que conseguiríamos si dobláramos la cuerda de violín, de que antes hablamos, y uniéramos sus dos extremos. Para que esta imagen sea razonable, cada órbita deberá contener un número entero de longitudes de onda. Si no fuera así, las ondas que han completado un número de ciclos diferente estarían fuera de fase y, como se señaló en otro lugar (fig. 3*c*), la superposición de tales ondas provoca la cancelación de toda la onda. Si esto ocurriera, no habría ningún electrón en tal "órbita". En esta descripción, las condiciones cuánticas se vuelven particularmente sencillas. Para una órbita de radio a, la condición para un número entero de ondas es

$$\lambda n = 2\pi a$$

en donde n es un entero. Si expresamos λ en términos del momento de la partícula, obtenemos

$$nh = 2\pi amv$$

Esto, por trasposición, se convierte en

$$\frac{nh}{2\pi} = p_a$$

que es lo mismo que la condición cuántica de Bohr.

¿Cómo interpretaríamos esta onda?. Con las ondas luminosas, el cuadrado de la amplitud, ψ^2, se supone que es proporcional a la intensidad de la luz. Esto significa que ψ^2 es proporcional al número de fotones en ese punto. En la fig. 11 hemos esquematizado una función de onda ψ, y el cuadrado de la amplitud ψ^2, en un instante dado. Para una onda de luz, la altura A, es proporcional al número de fotones que se encuentran en la región R en ese instante. Para que nuestra interpretación sea justa, se precisará que estemos operando con un rayo de luz intensa. Pero supongamos que lo hacemos con luz débil o a un 0.01 de fotón. En tal caso, la única interpretación razonable es que A represente la *probabilidad* de encontrar un fotón en este punto.

Dicha probabilidad puede depender del tamaño de la región R, así como del valor de ψ^2. En otras palabras, si la región R fuera la mitad de grande, la probabilidad de encontrar un fotón sería el doble. Por lo tanto, la probabilidad de encontrar un fotón en una región del tamaño de R es ψ^2 en ese punto multiplicada por R. En tres dimensiones, R representa un volumen y $\psi^2 R$ representa la probabilidad de encontrar un fotón en ese volumen. Así, ψ^2 es una probabilidad por unidad de volumen; y a menudo se le alude como la *densidad probable*.

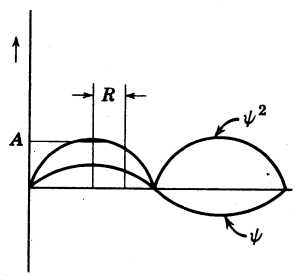


Fig. 11. Función de onda.

Si la función de onda en la fig. 11 representa la onda asociada con un electrón, el cuadrado de la amplitud estará relacionado con la "intensidad" del electrón. Esto significa que el valor A es proporcional a la probabilidad de encontrar un electrón en la región. Por lo tanto, no es probable que la posición del electrón pueda ser fijada con precisión. Podremos discutir la probabilidad de su ubicación, pero no asegurar que el electrón está definitivamente en un puto determinado.

Para obtener una imagen más clara del significado de la función ondulatoria de un electrón, recurramos a un experimento imaginario en el que un electrón está confinado en una caja como en la fig. 12. Consideremos que el electrón es realmente una partícula e intentemos medir su posición. Al hacerlo, encontramos que las mediciones repetidas no coinciden; algunas veces el electrón está en una región de la caja; otras veces está en otra. Para describir estos resultados, dividamos imaginariamente la caja en pequeñas porciones, zonas o regiones, tal como se indica en la fig. 12. Numeremos éstas empezando por el lado izquierdo de la caja e indicando a continuación los volúmenes correspondientes R_1, R_2, etcétera. En lenguaje matemático, diríamos

$$\sum_i R_i = \text{volumen de la caja.}$$

En donde el signo $\sum_i$ se lee "suma de todos los posibles i". Expresado de otro modo: la suma de estos volúmenes es igual al volumen de la caja. Ahora, hallamos que hay una función de onda ψ que describe nuestros resultados. En esta decripción, dejemos a ψ_i igual al valor de ψ en el volumen i; entonces, $R_i\psi^2_i$ representa la probabilidad de encontrar el electrón en el volumen i. Podemos suponer que la variación en la posición del electrón es causada por su

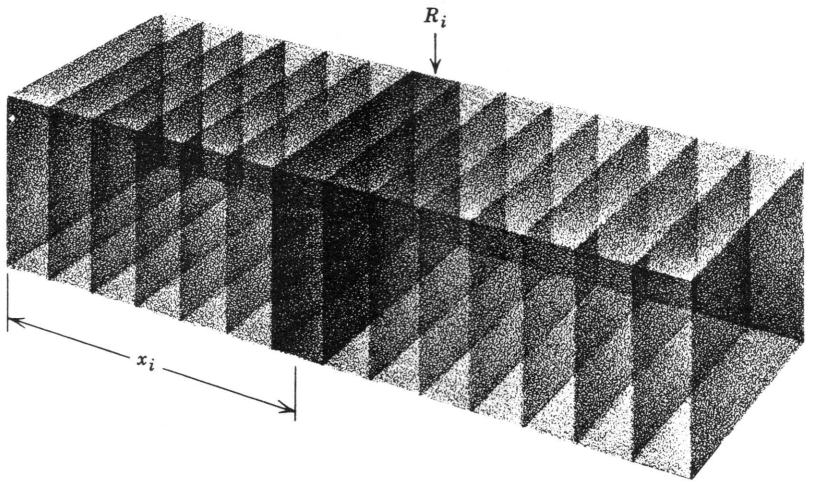


Fig. 12. Interpretación de las funciones de onda.

movimiento constante y que $R_i\psi^2{}_i$ representa la fracción de veces que encontráramos un electrón en R_i después de un gran número de observaciones en cajas idénticas. En cualquier caso este experimento estará mucho mejor descrito por la función ondulatoria ψ_i.

Si ampliamos la interpretación estadística y medimos la distancia promedio $\bar{x}$, del electrón a partir del lado izquierdo de la caja, llamando x_i a la distancia de R_i a partir del mismo lado de la caja, tendremos que:

$$\bar{x} = \sum_i \psi_i^2 R_i x_i$$

Mediante un ejemplo semejante, podemos ver mucho mejor lo correcto de esta ecuación. Supongamos que de 100 monedas de cinco centavos, 30 pesan 5 ± 1 g, 40 pesan 7 ± 1 g y 30 pesan 9 ± 1 g. El promedio será:

$$\frac{30}{100}\,5\text{ g} + \frac{40}{100}\,7\text{ g} + \frac{30}{100}\,9\text{ g} = \text{peso promedio}$$

Para abtener el peso promedio, tomamos la probabilidad de que una moneda pesa 5 g y la multiplicamos por 5 g y sumamos este término a los términos similares para las otras posibilidades. Esto es totalmente análogo a lo que hicimos para encontrar la posición promedio de los electrones; en este cálculo $\psi^2{}_i R_i$ representa la probabilidad de que la posición sea x_i.

Un método similar puede usarse para calcular el promedio de cualquier cantidad Q que dependa de la posición, esto es,

$$\overline{Q} = \Sigma \psi_i^2 R_i Q_i$$

Esto se aplicaría, por ejemplo, si hubiera una fuerza que variara con la distancia, la cual actuaría sobre el electrón. La fuerza promedio estaría dada por la ecuación anterior.

¿Qué utilidad nos reportará esta descripción de un electrón? Si aceptamos esta vaguedad sobre la posición de un electrón, podemos calcular con mucha precisión la energía y el momento de un electrón. Esto es cierto, independientemente de si hablamos acerca de un electrón confinado en una caja o atraído por un protón para formar un átomo de hidrógeno; sin embargo, para que sea un tratamiento válido, los resultados también deben ser concordantes con el principio de indeterminación y el verdadero logro de la descripción ondulatoria radica en que asegura esta consistencia. Así, el electrón se manifiesta (estadísticamente), no como una partícula, sino como una nube cargada e inseparable que, en total, tiene el spin, la masa y la carga asociada con el electrón.

TEORIA MODERNA DEL ATOMO DE HIDROGENO, 1924-?

Shröedinger desarrolló una ecuación para describir las propiedades de estas ondas como una función de la energía cinética y potencial de las partículas. Esto envuelve un tratamiento matemático, pero proporciona funciones ondulatorias que, por su *forma*, son análogas a las que encontramos para las ondas elásticas, como las de la vibración de una cuerda para violín. Sin embargo, en el caso del átomo de hidrógeno, la onda es tridimensional; por tanto, para especificar las ondas permitidas necesitamos tres números, n, l y m. La descripción más exacta se obtiene al considerar las consecuencias de la teoría de la relatividad de Einstein. Destaquemos que estas consideraciones (de las que cabría afirmar que reconocen la necesidad de una descripción tetradimensional implicando las coordenadas de tiempo-espacio) sugieren que para una descripción completa de las ondas materiales necesitamos cuatro números, los tres antes mencionados más uno adicional, el cual está asociado formalmente con el spin de una partícula elemental. Estos cuatro números no son totalmente independientes. Los valores permitidos son

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \ldots, \text{cualquier entero} \\ l &= 0, 1, \ldots, n-1 \\ m &= +l, l-1, \ldots, -(l-1), -l \\ s &= +\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2} \end{aligned}$$

El número n es de carácter compuesto y semejante al número cuántico principal en la teoría de Bohr-Sommerfeld. El número l corresponde al número cuántico k

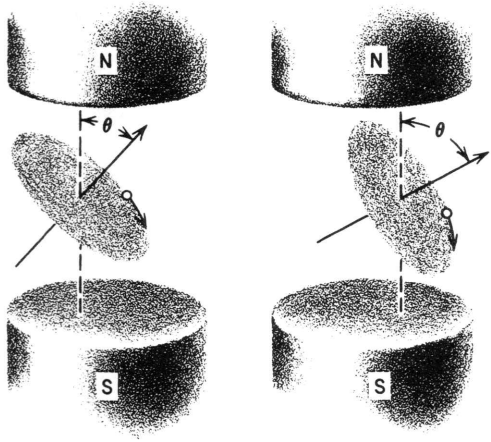


Fig. 13. Orientación en un campo magnético.

de la teoría de Bohr, y especifica el valor esperado para el momento angular.† Cuanto más bajo es el valor de l, menor es el momento angular, y más tiempo está el electrón en la vecindad del núcleo; si el valor de l es grande, mayor es el momento angular, y más tiempo estará el electrón a distancias bastante alejadas del núcleo.

El número cuántico m está asociado con la orientación del momento angular o, clásicamente, al eje de la órbita del electrón. En la órbita clásica de Bohr, un electrón es esencialmente una corriente embobinada. La teoría de la electricidad y el magnetismo nos enseña que éste sería un pequeño electroimán. Si lo colocamos entre los polos de un imán, tendería a orientarse en tal forma que el polo norte del átomo estaría tan cerca como fuera posible de la cara que corresponde al polo sur del imán. Algunos detalles de la teoría de la mecánica cuántica nos señalan que las orientaciones en un campo magnético están limitadas a cierto número fijo, como se indica en la fig. 13. Si los ángulos de estas orientaciones permitidas se miden en términos de θ, entonces $\theta = m/[l(l+1)]^{1/2}$. En otras palabras, en un campo magnético hay una orientación permitida para cada valor de m. En ausencia de un campo magnético —el cual esencialmente establece una dirección especial en el espacio— los átomos que sólo difieren en el valor de m no se distinguen entre sí. El nú-

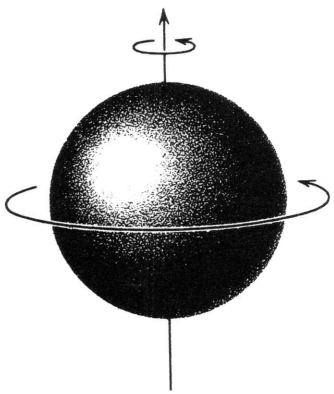


Fig. 14. Electroimán producido por un electrón gigante.

† En la teoría de Bohr, el momento angular está dado por $p = (hk/2\pi)$. En la teoría moderna, el momento angular está dado por $p = (h/2\pi)\sqrt{l(l+1)}$.

mero cuántico s, aunque originado a partir de un tratamiento relativista, puede asociarse con un spin del electrón. Un spin, tal como el indicado en la figura 14, debería tener un momento angular cuantizado. Este momento está dado por la fórmula $(h/2\pi)\sqrt{s(s+1)}$. Como está circulando una carga eléctrica, al girar un electrón, se comporta como un imán elemental, y colocado entre las caras de los polos de un imán externo sólo puede tomar determinadas orientaciones permitidas. Pueden presentarse dos: una con el polo norte del electrón que está girando orientado hacia la cara del polo sur, y la otra con el polo sur del electrón orientado hacia la cara del polo norte del imán. La primera de ambas se conoce como orientación paralela o $+$; la segunda se llama orientación antiparelela o $-$.† En efecto, estos cuatro números cuánticos clasifican los electrones en tal forma que la descripción específica que perdimos a causa del principio de la indeterminación es sustituida por números cuánticos. Por consiguiente, no habrá una, sino diversas formas de unión de un electrón a un átomo de hidrógeno. Algunas de ellas están resumidas en la tabla 2, que proporciona todos los posibles números cuánticos para un electrón en un átomo de hidrógeno con $n = 1, 2$ y 3. Hay dos diferentes clasificaciones para los electrones correspondientes a $n = 1$; ocho para $n = 2$; y 18 para $n = 3$. Obtenemos más y más clasificaciones a medida que aumenta n y sería muy laborioso incluirlas todas en una sola tabla; en su lugar, simplemente notemos que, para cada especificación de n y l, habrá $(2l + 1) \times 2$ clasificaciones; $2l + 1$ indica el número de especificaciones de m concordante con n y l, y el factor 2 indica que para cada una de estas especificaciones podemos tener el electrón con un spin $+$ ó $-$.

Por estricta lógica, la teoría moderna sobre la energía del átomo de hidrógeno en un espacio vacío es la misma que la dada por la vieja descripción de Bohr:

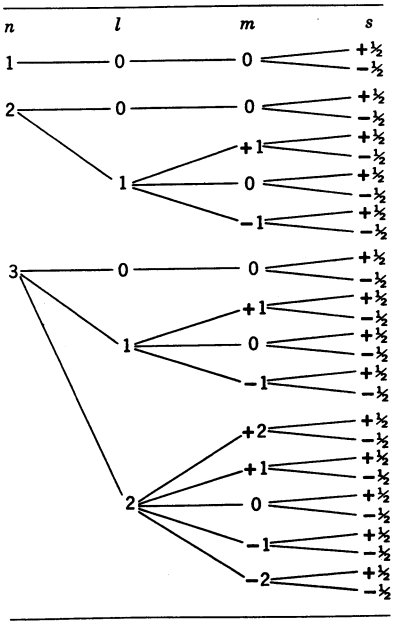
$$E = \frac{-2\pi^2 e^4 m}{h^2 n^2}$$

Así, la energía sólo depende del número cuántico principal. Sin embargo, en presencia del campo magnético, la energía es diferente para los estados que tienen diferentes valores de m y s. Así, en un campo magnético, un estado con $n = 2$ tiene uno de los diversos valores para la energía. Si ignoramos el efecto del spin, el estado de energía $n = 2, l = 1$ se divide en tres niveles de energía separados, uno para cada valor de m, como se muestra en la fig. 15. Si consideramos el spin, aparece una separación más.

Si usamos cuatro juegos de números para especificar los diferentes estados, incurriremos en vaguedad y confusión. Para evitar esto, a menudo se sustituye el número cuántico l por letras. De acuerdo con esta convención, $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ también puede escribirse $l = s, p, d, f, \ldots$

† En realidad la orientación no es paralela al campo. De acuerdo con la mecánica cuántica, es imposible la perfecta alineación con el campo tanto para el eje del spin como para el eje de la órbita. La alineación perfecta requeriría una infracción del principio de indeterminación.

TABLA 2. Niveles en un átomo de hidrógeno



La figura 16 es una gráfica de la densidad probable para un electrón de un átomo de hidrógeno en el estado $n = 1, l = s$, o el estado $1s$, como una función de la distancia a partir del núcleo. Junto con esto, hemos reproducido una fotografía del átomo de hidrógeno (por supuesto, imaginaria), que representa lo que podríamos ver si el electrón actuara como una diminuta fuente de luz. En esta imagen, las partes más claras son proporcionales a la densidad probable en un determinado punto.

La curva de la fig. 16 representa la densidad probable a lo largo de una línea radial que parte del centro del átomo de hidrógeno. También es de interés considerar la posibilidad de hallar un electrón en un determinado cascarón esférico de espesor fijo. Si así lo hacemos, observamos que el cascarón más probable está

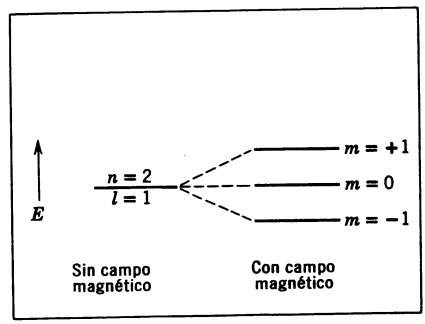


Fig. 15. Separación de los niveles en un campo magnético.

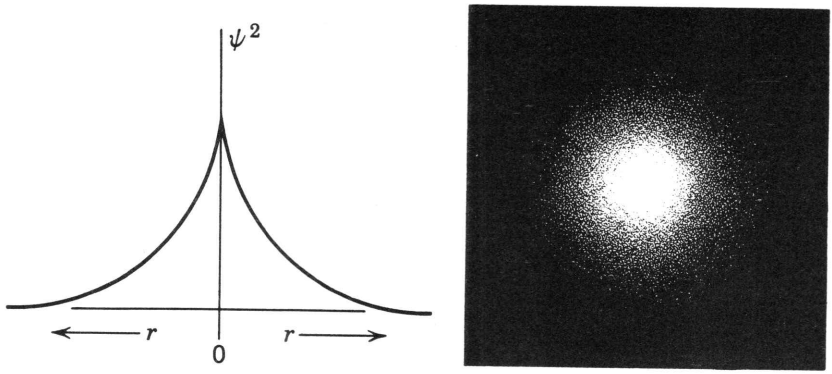


Fig. 16. Función de onda para un átomo H: "Imagen de un átomo H".

a una distancia de 0.529 Å a partir del origen;† esto es, el electrón se encontrará con más probabilidad a una distancia correspondiente a la órbita de Bohr.

¿Deberíamos considerar, entonces, la descripción ondulatoria para el átomo de hidrógeno como una "borrosa" descripción de Bohr? No. La descripción de Bohr conduce a la conclusión errónea de que el átomo de hidrógeno, en su estado más bajo, posee un momento angular; la descripción ondulatoria predice con certeza que el átomo, en su estado más bajo, no tiene momento angular.

En la fig. 17 hemos presentado algunas imágenes hipotéticas para un átomo de hidrógeno colocado en un campo magnético con $n = 2$. Para los estados *s*, la nube es esféricamente simétrica. Lo que queremos señalar con esto es que, a medida que nos desplazamos a lo largo de cualquier línea radial, la densidad probable variará en la misma forma. Por otra parte, para los estados *p*, la nube no es esféricamente simétrica.

Aunque la única descripción acertada es la ondulatoria, es útil, a menudo, discutir diversos aspectos de las estructuras atómica y molecular en términos de la nube electrónica que asociamos con los electrones. Estas nubes electrónicas representan en realidad la densidad probable de los electrones en un átomo dinámico; pero muchas propiedades de los átomos y las moléculas pueden explicarse hipotéticamente, si se admite que el electrón es una nube electrónica estática, indivisible, pero deformable.

TEORIA ONDULATORIA DE LOS ELEMENTOS

El mayor mérito científico de la teoría consistió en que podía emplearse, no sólo para describir el átomo de hidrógeno, sino también otros. La descripción de estos átomos se complica debido a que hay varios electrones alrededor del

† El volumen de un cascarón esférico delgado es $4\pi r^2\tau$ donde r es la distancia y τ el espesor. La probabilidad de encontrar en dicho cascarón un electrón es $4\pi r^2\tau \times \psi^2$. El primer factor aumenta al aumentar r; el segundo factor disminuye. Este es el producto que tiene un máximo a $r = 0.529$ Å.

núcleo; de donde se deduce que al describir las propiedades de estos átomos, debemos considerar no únicamente las fuerzas de atracción entre los electrones y el núcleo, sino además las fuerzas repelentes que actúan entre los electrones mismos. No consideraremos estas fuerzas en detalle, sino sólo intentaremos dar algunas reglas para trabajar con ellas. Ahora formemos los átomos que constituyen el sistema periódico de los elementos; para hacerlo, empecemos con el átomo de hidrógeno, añadiéndole las cantidades apropiadas de protones y neutrones al núcleo y de electrones a la capa externa.

Principio de exclusión de Pauli. Constituye la regla fundamental aplicable en el proceso de estructuración que estudiamos. Dicho principio enuncia que cada electrón de un átomo debe tener un carácter específico; quiere decir que *no habrá dos electrones en un átomo que puedan tener iguales sus cuatro números cuánticos.*

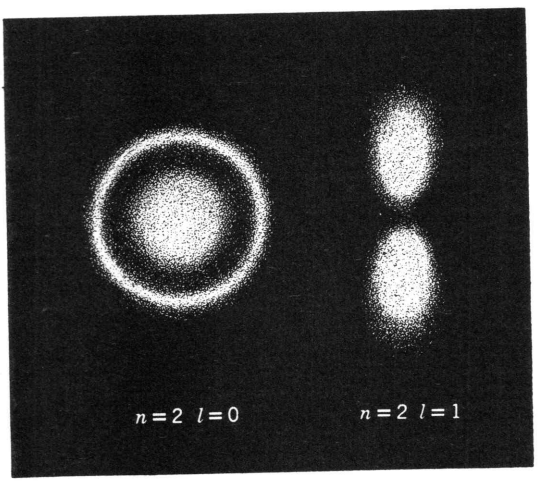


Fig. 17. Imagen de un átomo de H.

Cuando formamos un átomo de helio —a partir de un átomo de hidrógeno, incrementando la carga nuclear de 1 a 2 y agregando un electrón adicional—, encontramos que para que los electrones estén en sus estados de energía mínima ($n = 1$) los spines deben ser opuestos o se quebrantaría el principio de Pauli (véase tabla 2). Sin embargo, en el átomo de litio sólo pueden acomodarse dos electrones en la capa $n = 1$; el mínimo nivel de energía posible para el tercer electrón es uno de los ocho correspondientes al nivel $n = 2$.

Efecto de penetración. En el átomo de hidrógeno, los ocho niveles de $n = 2$ tenían igual energía, pero no en el litio. En éste, la carga nuclear de $+3$ está rodeada por una nube electrónica esférica procedente de los dos electrones **1s.** Si el último electrón añadido tiene un momento angular apreciable, v. gr., $l = 1$, pasará la mayor parte del tiempo fuera del centro de esta nube y la carga nuclear efectiva será $+1$. Por otra parte, si este electrón tiene un momento angular de cero ($l = 0$),

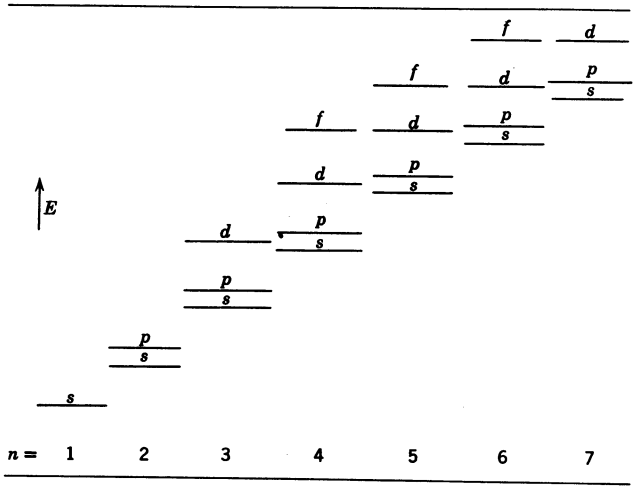
estará una gran parte del tiempo cerca del núcleo, dentro de la nube electrónica. Así, a menudo, los electrones *s* "verán" al núcleo casi con toda su fuerza, y estarán retenidos con más firmeza que los electrones *p*. Razonando en forma semejante, podemos argumentar que los electrones *p* estarán retenidos con mayor firmeza que los electrones *d*, y lo mismo sucederá con los subsiguientes. Este efecto se ha designado como el efecto de penetración. Esto significa, por lo general, que para átomos con más de un electrón, el estado de energía más estable para un determinado valor de *n* será aquél con el mínimo valor para *l*.

La tabla 3 indica el orden de los estados de energía para átomos neutros.† Para el manejo apropiado de esta tabla, debemos recordar que cada nivel *m* puede acomodar dos electrones. La subcapa *p* tiene tres valores de *m*, cada uno de los cuales puede acomodar electrones con spin + ó −. De aquí que la subcapa *p* pueda acomodar seis electrones. En forma semejante, la subcapa *d* puede acomodar diez electrones, y la subcapa *f* catorce.

Regla de Hund. Antes de examinar la estructura de todos los átomos de la tabla periódica, necesitaremos todavía una regla más. Consideremos los niveles de los seis electrones en un átomo de carbono. El estado de mínima energía, o *estado fundamental*, de acuerdo con la tabla 3, tendría dos electrones en la subcapa 2*s* y dos en la subcapa 2*p*. Hay varias formas para indicarlo.

En la fig. 18*a* se representa la más común. Ella implica un número para especificar el valor de *n*, seguido por una letra, para especificar el valor de *l*. Se usa un exponente con una letra para indicar cuántos electrones están en esta subcapa.

TABLA 3. Orden de llenado de los niveles atómicos



† Estos niveles se desplazan con el número atómico. Este es el orden aparente juzgado a partir de los estados no excitados de los átomos neutros.

Fig. 18. Estructura electrónica del carbono.

En la fig. 18*b* se muestra, opcionalmente, otro método más demostrativo que puede ensayarse. Aquí tenemos una tabla en la que los números indican la cantidad de electrones. Aquellos que están en la misma columna corresponden al mismo número cuántico principal; los que están en la misma hilera corresponden al mismo número cuántico orbital. A fin de simplificar, omitimos frecuentemente la designación. Las dos designaciones de la fig. 18 son incompletas. Los dos electrones en un estado $2p$ pueden tener el mismo valor de m, con spines antiparalelos, o pueden tener diversos valores de m con spines paralelos o antiparalelos. En este último caso, los electrones estarán aún más separados; diferentes valores de m corresponden a orbitales localizados en distintas regiones del espacio. Debido a que actúan fuerzas de repulsión entre los electrones, esta distribución sería la más estable. Podemos garantizar un mínimo en la repulsión si ambos electrones tienen spines paralelos; pero se atentaría contra el principio de exclusión de Pauli si se pusieran en el mismo estado. Esta, en esencia, es la interpretación dada al principio (regla de Hund) que requiere que los electrones en el mismo estado orbital, tengan, de ser posible, spines paralelos.

Actividad química. En un capítulo posterior veremos que la actividad química de los átomos sólo se manifiesta si hay una subcapa desocupada, o bien, si hay electrones desaparecidos. Sin embargo, a menudo, el átomo en el estado básico puede tener llena una subcapa y aún ser químicamente activo. Por ejemplo, el berilio, con cuatro electrones, tiene totalmente llenas las subcapas $1s$ y $2s$. No obstante, requiere sólo una cantidad de energía relativamente pequeña para mover uno de los electrones de la capa $2s$ hasta la capa $2p$ (tabla 3), y una vez que se produce una reacción química se libera suficiente energía para que el proceso *total* esté acompañado por una disminución de energía. En algunos átomos que tienen capas completas, la energía necesaria para crear subcapas parcialmente vacías es prohibitiva. Por ejemplo, un átomo de helio con dos electrones en un estado $1s$ es una molécula inerte. En verdad, es posible crear subcapas particularmente llenas aportando suficiente energía para que uno de los electrones en la capa $1s$ se excite hasta la capa $2s$. Bajo tales condiciones, el helio puede reaccionar para formar una molécula, pero la creación inicial de la capa parcialmente llena requiere una gran cantidad de energía (tabla 3) y el proceso total de la formación molecular implicará un aumento en la energía; de aquí la inestabilidad de la molécula. En resumen: parecería que *los átomos con subcapas totalmente llenas pueden ser reactivos siempre y cuando el nivel de energía superior esté convenientemente cerca.* Si esto no es así, un átomo con las subcapas llenas será inerte.

Estructura de los elementos. Reanudamos ahora nuestro estudio sobre los procesos de estructuración de los elementos. Ya hemos estudiado el litio con número atómico 3. Con la adición de un electrón más, llenamos la subcapa 2*s*, y los siguientes electrones que se añadan deberán ir dentro de la subcapa 2*p*. Así, el boro tiene un electrón en la subcapa 2*p*. El carbono y el nitrógeno, con números atómicos 6 y 7, tienen dos y tres electrones respectivamente, en la capa 2*p*; estos electrones tienen spines paralelos. Cuando agregamos tres electrones más y formamos el neón, hemos llenado los niveles $n = 2$, y están en un nivel mucho más bajo que el siguiente nivel de energía. Así, cabría esperar que el neón fuera químicamente inerte, tal y como ocurre.†

La adición de los siguientes ocho electrones en la capa $n = 3$ sigue esencialmente el mismo patrón. El elemento argón (número atómico 18) tiene llenas las subcapas 3*s* y 3*p*. Sin embargo, a diferencia del neón, la capa $n = 3$ no se llena en este punto; la subcapa 3*d* aún está vacía. Ya que los electrones de la subcapa *d* no penetran la barrera de electrones, su energía es considerablemente más elevada que la de las otras subcapas de $n = 3$. Por lo tanto, el argón es químicamente inerte, lo mismo que el neón.

En esta etapa, hay un comportamiento irregular. El efecto de penetración es tal, que el nivel 4*s* es realmente más bajo que el nivel 3*d*. Así, los dos siguientes electrones se añaden a la subcapa 4*s*, aun cuando no se ha llenado la capa $n = 3$. Una vez llena la subcapa 4*s*, los siguientes niveles de energía son los niveles 3*d*. En este nivel 3*d* caben diez electrones y, cuando se llena esta capa 3*d*, tenemos el elemento cinc, de número atómico 30. Los siguientes seis electrones pasan a la subcapa 4*p* y, cuando ésta se llena totalmente, queda formado el gas inerte kriptón.

El procedimiento se repite para los siguientes dieciocho elementos. Primero llenamos la subcapa 5*s*; luego la subcapa 4*d* y la subcapa 5*p*. Cuando hemos terminado de llenarlas, formamos el gas raro *xenón*, químicamente inerte.

En el siguiente período la situación se torna nuevamente irregular. Después de añadir dos electrones más, llenamos la subcapa 6*s*. Con el tercer electrón, aparecen las complicaciones. Entre los niveles 6*s* y 6*p*, está el nivel 5*d* el cual aún está vacío y el nivel 4*f* que también está sin llenar. Esos tienen casi la misma energía, pero el siguiente electrón que se añade va a la subcapa 5*d*. Sin embargo, el segundo electrón empieza a llenar la subcapa 4*f*. Esto continúa hasta que hemos añadido a la subcapa 4*f* el resto de los catorce electrones, esto es, hasta el *hafnio*, de número atómico 72. Con la subcapa 4*f* llena, procedemos a llenar la subcapa 5*d*. Esta se completa para cuando llegamos al mercurio, de número atómico 80. Una vez más, en la forma usual, llenamos la subcapa 6*p*, para formar otro gas raro e inerte, el *radón*.

Procurando una mayor claridad en la exposición, hemos sobresimplificado un poco la descripción de la forma en la que se llenan los niveles. Por ejemplo, el vanadio tiene tres electrones en el nivel 3*d* y dos electrones en el nivel 4*s*. En el átomo

† Los gases He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn, se consideraron durante muchos años como químicamente inertes. Actualmente sabemos que los gases raros más pesados forman algunos compuestos.

contiguo, el *cromo*, ocurren dos cosas: añadimos un electrón a la subcapa *d* y un electrón pasa de la subcapa 4*s* a la subcapa 3*d*, para dar cinco electrones 3*d* y uno 4*s*. Los casos con tal irregularidad son bastante comunes cuando consideramos el llenado de las capas internas. En vez de enumerar detalladamente todas estas excepciones, hemos preferido tabular las estructuras electrónicas de los elementos en la última guarda y en la contraportada de esta obra, para consulta del lector.

Muchos de los elementos se clasifican de acuerdo con su estructura. Por ejemplo, los elementos que no tienen parcialmente llenas las subcapas *d* o *f* son designados mediante números romanos. Los elementos que tienen parcialmente llenas las subcapas *d* son llamados elementos de transición; los elementos que tienen parcialmente llenas las subcapas *f* son llamados elementos de las tierras raras, o lantánidos (electrones 4*f*) y actínidos (electrones 5*f*).

A partir de la estructura electrónica de los elementos, es fácil comprender el carácter periódico de la tabla de la parte inferior de la contraportada. Los elementos con los números atómicos 3, 11, 19, 37, 55 y 87 tienen una estructura con un electrón más que un gas inerte. Este electrón estará en una subcapa *s*. Los elementos con los números atómicos 4, 12, 20, 38, 56 y 88 tienen una estructura de gas raro con dos electrones en la subcapa *s*. Los elementos con los números atómicos 9, 17, 35, 53 y 85 tienen la estructura electrónica de un gas raro al que le falta un electrón, y para estos elementos siempre tendremos una subcapa *p* que contiene sólo cinco electrones. A las series de elementos, con estructura electrónica semejante en lo tocante a sus electrones más externos, se afirma que son miembros del mismo *grupo* o *familia* de la tabla periódica. Puesto que en gran parte la naturaleza de estos electrones más externos es la que determina los detalles de su reactividad química, esperaríamos "parecidos de familia" dentro de elementos de un mismo grupo.

Entre los elementos de las tierras raras y los de transición, a menudo hay tanta similitud por la contigüidad en la misma hilera, como la que hay entre los elementos del mismo grupo. Esto no es difícil de comprender: el titanio y el vanadio también constan de dos electrones *s* en su capa más externa, y si difieren, es tan sólo en el número de electrones de su capa interna *d*, que tiene dos y tres respectivamente. Es de esperar que las propiedades químicas estén determinadas principalmente por los electrones de la capa más externa; en consecuencia, cabe suponer que el titanio y el vanadio se comportarán de un modo semejante. Esta similitud de los grupos adyacentes es más pronunciada para los lantánidos y actínidos que para los elementos de transición, porque la subcapa (*f*), parcialmente llena, está aún más alejada de los electrones exteriores que caracterizan químicamente al elemento.

RELACIONES PERIODICAS

A su tiempo, dedicaremos el espacio necesario a la discusión de los diversos elementos y a la demostración de cómo podemos usar la tabla periódica a modo de auxiliar para sistematizar y entender las reacciones de los elementos. En

TABLA 4. Relaciones periódicas

Elementos del tercer período

Elemento		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	(K)
Radio atómico Å		1.86	1.60	1.48	1.17	1.0	1.06	0.97	—	2.27
I_z^{I}, ev[a]		5.14	7.65	5.99	8.15	10.98	10.35	12.96	15.76	4.34
I_z^{II}, ev[a]		47.29	15.03	18.82	16.34	19.65	23.41	23.80	27.6	31.81
I_z^{III}, ev[a]			80.12	28.44	33.49	30.16	35.05	39.91		45.7
I_z^{IV}, ev				120	45.13	51.35				
Carga nuclear efectiva		2.2	2.9	3.5	4.2	4.8	5.5	6.1	6.8	2.2
Estructura electrónica	*p*	6	6	6 1	6 2	6 3	6 4	6 5	6 6	6 6
	s	2 2 1	2 2 2	2 2 2	2 2 2	2 2 2	2 2 2	2 2 2	2 2 2	2 2 2 1

Elementos del grupo I

Elemento		Li	Na	K	Rb	Cs
Radio atómico, Å		1.50	1.86	2.27	2.43	2.62
I_z, ev[a]		5.4	5.1	4.3	4.2	3.9
Estructura electronica	*d*				10	10 10
	p		6	6 6	6 6 6	6 6 6 6
	s	2 1	2 2 1	2 2 2 1	2 2 2 2 1	2 2 2 2 2 1

Elementos del cuarto período

Elemento	K	Ca
Radio atómico, Å	2.27	1.97
I_z^{I}, ev[a]	4.34	6.1

Elemento	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Radio atómico, Å	1.51	1.45	1.31	1.27	1.25	1.25	1.25	1.24	1.28	1.33
I_z^{I}, ev[a]	6.7	6.8	6.7	6.7	7.4	7.8	7.8	7.6	7.7	9.4

Elemento	Ga	Ge	As	Se	Br
Radio atómico, Å	1.33	1.22	1.25	1.16	1.13
I_z^{I}, ev[a]	6.0	8.1	10.5	9.7	11.8

Afinidad electrónica

Elemento	H	F	Cl	Br	I
E_a ev[a]	−0.72	−3.5	−3.6	−3.4	−3.1

[a] Por convención, los valores positivos para las energías significan que se debe proporcionar energía; los valores negativos para las energías denotan que se desprende energía.

esta etapa, expondremos la relación entre la estructura atómica y tres magnitudes muy importantes: el *radio* de un átomo, la energía de ionización y la afinidad electrónica.

Tomando en cuenta el tamaño indefinido del electrón, el radio del átomo es una cantidad relativamente ambigua. Para nuestros fines, la consideraremos como

la mitad de la distancia más corta a la que pueden acercarse dos átomos en una molécula o en un cristal.

La *energía de ionización*, es la energía requerida para separar totalmente un electrón de un átomo, formando una especie con carga positiva llamada ion positivo. Si a partir de un átomo separamos el primer electrón, designamos la energía requerida mediante I_z^{I}. Al separar de ese átomo el segundo electrón usamos I_z^{II}, y para la separación del tercer electrón usamos I_z^{III}.

Muchos átomos neutros conservan aún una atracción residual para los electrones. Esto se debe a que la capa electrónica del átomo neutro no protege totalmente al núcleo; es decir, la nube electrónica que hay alrededor del átomo neutro "no cubre" totalmente la carga positiva. De aquí que un electrón que se encuentra cerca del átomo puede aún sentir el efecto de la carga positiva del núcleo, aunque el átomo en sí sea neutro. En tales casos, se ganará energía añadiendo al átomo un electrón suplementario. Estos átomos cargados negativamente son llamados iones *negativos*. La cantidad de esta ganancia de energía se llama *afinidad electrónica* y se designa como E_a.

En la tabla 4 se tabulan el radio del átomo, el potencial de ionización, y la afinidad electrónica para varios elementos. Los radios atómicos se dan en Ångstroms. La afinidad electrónica y el potencial de ionización están dados en electrón-voltios, que es una unidad de energía igual a la que gana un electrón cuando es acelerado con una diferencia de potencial de 1 voltio.

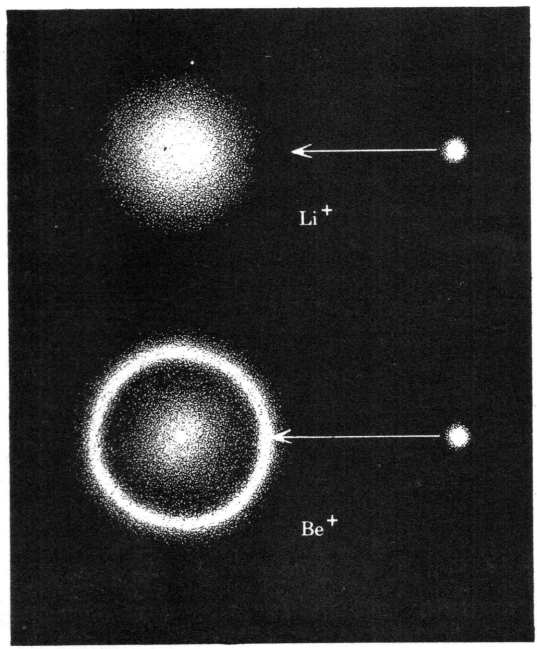


Fig. 19. Atracción de un electrón por un ion de Li y uno de Be.

Efecto de pantalla. Antes de considerar estas propiedades debemos examinar un aspecto importante de la estructura atómica. En la fig. 19, tenemos un esquema de los iones litio y berilio con una sola carga. Supongamos ahora que le agregamos un electrón al ion litio. ¿Cuál sería el cambio de energía involucrado? El electrón resultaría atraído hacia el ion por la carga positiva neta de un núcleo $+3$, la cual tiene superpuesta una nube electrónica esférica con una carga -2. Yendo desde el comienzo hasta el fin del proceso de agregar el electrón al ion litio, el electrón "vería" una carga efectiva de $+1$. En el caso del berilio esto tiene alguna variación. Aquí, de nuevo a distancias alejadas del núcleo, el electrón "vería" una carga efectiva de $+1$. Sin embargo, a medida que se aproxime al núcleo, el electrón en la misma subcapa, v. gr., la subcapa $2s$, ésta sería menos efectiva en la cancelación parcial de la carga nuclear, y poco antes de que el electrón añadido asumiera su posición final dentro del átomo, estaría "viendo" una carga positiva efectiva de casi 2. Así, a mínimas distancias, los electrones internos de un átomo ejercen un efecto eficaz de pantalla sobre la carga nuclear, pero los electrones externos de la misma capa no ejercen ningún efecto.

Generalizando, cuando consideramos elementos que tienen incompleta la misma capa exterior, la carga *efectiva* del núcleo deberá aumentar a medida que aumenta el número atómico. Se han hecho cálculos estimativos de esta carga efectiva, y para los elementos $n = 2$ la carga nuclear efectiva para un átomo de litio es 1.3; para el berilio, 1.95; para el carbono, 3.25, y para el neón 5.85. Cuando empezamos a llenar la capa $n = 3$ los ocho electrones $n = 2$ se convierten en electrones internos y, nuevamente, ejercen eficaz efecto de pantalla sobre el núcleo, con lo que logramos que se repitan las propiedades.

La tabla 4 da una lista de los radios atómicos y los potenciales de ionización de los elementos en el tercero y el cuarto períodos de la tabla periódica para ilustrar cómo varían con la posición en la tabla periódica las propiedades que acabamos de enumerar. También hemos dado datos semejantes para los elementos del primer grupo de la tabla periódica. Jûnto con ellos, hemos tabulado los valores de la Electroafinidad para aquellos elementos en donde este valor esté bien establecido.†

Relaciones horizontales. Vamos a enfocar ahora nuestra atención hacia los elementos del tercer período para mostrar las relaciones horizontales que hay en la tabla periódica. El radio atómico disminuye con el aumento del número atómico. Esta disminución está relacionada con el incremento de la carga nuclear efectiva al aumentar el número atómico. Ya que todos estos electrones radican en la misma capa, este efecto tiende a acercarla al núcleo. Naturalmente, este efecto será más notorio cuando tengamos menos electrones en la capa más externa. A medida que este número aumenta, la tendencia hacia la contracción de la nube electrónica

† Se han estimado valores de la E_a para átomos como Na, Be. A menudo estos valores están sujetos a errores importantes. Por ejemplo, las estimaciones de Ea para el Na varían de -1.2 ev hasta $+0.1$ ev. La conclusión más segura es la de que, ya que el cambio nuclear efectivo es peqûeño y los radios son grandes para los átomos metálicos, los valores de Ea son pequeños aunque no cero.

estará compensada, cuando menos en parte, por una tendencia hacia la expansión debida a las repulsiones interelectrónicas.

Después de completar esta tercera capa, la adición de un electrón más forma un átomo de potasio. Este último electrón está en la cuarta capa; de aquí que esperemos que el átomo de potasio sea un poco más grande que el átomo de cloro. Sin embargo, además de esto, los electrones de la tercera capa son más activos en su "efecto de pantalla" sobre el núcleo para los electrones $4s$ que para los electrones $3p$. De aquí que estos dos efectos contribuyan a agrandar el átomo de potasio; primero, la carga nuclear efectiva ha disminuido y, además, el electrón está ahora en una capa más distante del núcleo.

Los valores del potencial de ionización para los átomos del mismo tamaño deberían incrementarse al aumentar la carga nuclear efectiva. Esto sólo nos conduciría a sospechar que el potencial de ionización se incrementaría con el aumento en el número atómico para los elementos en el mismo período de la tabla periódica. La reducción del tamaño del átomo con el incremento en el número atómico acentúa esta tendencia.

Respecto de los caracteres *burdos* en la variación del primer potencial de ionización para la tercera capa de un elemento, éstos se pueden explicar en términos de las clásicas fuerzas culómbicas. Pero no debemos olvidar nunca que este tipo de descripción sólo puede ser impreciso. Una descripción exacta requeriría un tratamiento más elaborado. Partiendo de nuestro modelo sencillo, el primer potencial de ionización del aluminio debería ser mayor que el del magnesio, porque la carga nuclear efectiva es mayor. Sin embargo, a esto se sobreponen las predicciones de la mecánica cuántica, de que un electrón s sería más estable, es decir, más difícil de separar, que el electrón p. En la competencia de estos dos efectos, el último gana y I_z^{I} es menor para el aluminio que para el magnesio. Al pasar del fósforo al azufre se encuentra una irregularidad semejante, aunque menos pronunciada. ¿Podemos explicar por qué?

Al examinar el potencial de ionización para la separación del segundo, tercero y cuarto electrones, se manifiesta un resultado interesante. Por ejemplo, veamos el sodio: la energía requerida para separar un electrón es relativamente pequeña; para separar el segundo electrón se requiere casi diez veces más cantidad. Esta diferencia enorme obedece a dos factores: primero, la carga neta residual se ha duplicado; segundo, el electrón $2p$ que estamos separando ahora, está en una capa más cercana al núcleo y los otros siete electrones de esta capa ya no actúan como una pantalla efectiva del núcleo. Si comparamos I_z^{I} y I_z^{II} para el sodio con I_z^{I} y I_z^{II} para el magnesio, nos vemos forzados a concluir que el efecto de pantalla es, con mucho, el más importante. Realmente, esto significa que la distribución de los electrones correspondiente a un gas raro, es muy estable. No obstante, las razones no son misteriosas; son explicables en términos culómbicos. Este efecto es aparente no sólo para el sodio sino también para el magnesio y el aluminio. Para estos átomos, la energía requerida para quitar el tercer y cuarto electrón es, respectivamente, mucho más grande que la requerida para los electrones $n = 3$.

Examinemos ahora los tres primeros potenciales de ionización del aluminio. Sobre la base del efecto de penetración, consideraríamos más difícil quitar el segundo electrón de un átomo de aluminio que el segundo electrón del átomo de magnesio. Predecimos esto, porque en el primer caso (el del átomo de aluminio), los electrones p serían un poco menos estables que los electrones s; de aquí que para el aluminio resultaría relativamente fácil separar el primer electrón ($3p$) y no tanto quitar el segundo electrón ($3s$). En el caso del magnesio, tanto el primero como el segundo electrones son separados a partir de la subcapa s. Por consiguiente, se puede atribuir el incremento en el potencial de ionización a simples interacciones culómbicas. Así, *muy aproximadamente*, el primer potencial de ionización para el magnesio indicaría el trabajo requerido para separar un ion Mg^+ y un electrón. El segundo potencial de ionización sería, cuando menos, el doble del primero, porque, ahora, para el electrón que se va, el magnesio se le presenta con una carga $+2$. Esta conclusión tentativa está basada en el hecho de que I_z^{II} es el doble de I_z^{I}. Para el caso del aluminio, suponiendo que la argumentación sea correcta, la relación I_z^{II}/I_z^{I} sería mucho más grande que 2, y de hecho, es 3. Si ampliamos este tratamiento y decimos que I_z^{I}/I_z^{II} para el silicio, que implica sólo electrones $3p$, sería aproximadamente $\frac{1}{2}$, y en realidad, así es. Una vez más se manifiesta el esperado aumento para I_z^{III} que implica la separación de un electrón a partir de la subcapa $3s$.

Elementos de transición. Al empezar el cuarto período (véase tabla 4), podemos apreciar que el potasio y el calcio se comportan en la forma predicha, pero al adicionar el tercer electrón, empezamos a llenar la subcapa $3d$ y a formar los elementos de transición. No difieren las tendencias de estos elementos las observadas para los elementos en la tercera capa, pero el cambio en la carga nuclear efectiva no es tan grande, porque los electrones $3d$ ejercen un considerable efecto de pantalla sobre los electrones externos $4s$, lo que determina el tamaño y el I_z^{I}. Así, en la variación en el radio del átomo y en el potencial de ionización, es menos pronunciada que para los *elementos* en la tercera capa. Una vez que la capa $3d$ ha sido llenada, los elementos restantes formados por el llenado de la capa $4p$ se comportan en una forma semejante a los elementos correspondientes del período anterior.

Relaciones verticales. Las relaciones verticales en la tabla periódica son directas. Dentro de una determinada familia, crecerá el tamaño de los átomos con el aumento del número atómico, porque los electrones de la capa más externa están en capas cada vez más alejadas del núcleo. Además, el potencial de ionización disminuirá, ya que, si el átomo aumenta, el electrón estará inicialmente más alejado del núcleo y será más fácil separarlo. Ambas predicciones corroboran los datos de la tabla 4 para los elementos del grupo I.

Afinidad electrónica. Es una atracción residual de electrones producida por los átomos neutros. El origen de esta atracción se debe a que las capas sin electrones ejercen sobre el núcleo un efecto incompleto de pantalla. De acuerdo con las con-

sideraciones culómbicas, en una determinada familia la atracción debería ser más grande para los átomos más pequeños. Los datos de la tabla 4 muestran una tendencia en esta dirección.

Como la incapacidad de los electrones más externos para ejercer un efecto de pantalla se manifiesta en forma más pronunciada con los átomos que tienen una capa casi completa, el flúor, el cloro, el bromo, y el yodo, deberían tener, en un determinado período, la mayor afinidad electrónica. Efectivamente, así es.

Los gases raros tienen un octeto completo y "se ven" muy protegidos por el efecto de pantalla contra cualquier electrón que se aproxima, el cual sólo podría ocupar un lugar en la siguiente capa externa; por consiguiente, esperaríamos que estos átomos no tengan afinidad electrónica. Por otra parte, en el caso de los átomos metálicos tales como el litio, el boro, etc., no esperaríamos que el efecto de pantalla fuera perfecto, puesto que es muy razonable suponer que estos átomos tienen cierta tendencia a atrapar un electrón. Debido a que la inclinación es relativamente pequeña, supondremos en nuestras discusiones semicuantitativas que es casi cero. En otras palabras, imaginaremos que sólo los átomos con capas desocupadas que están al lado derecho de la tabla periódica tienen una tendencia apreciable para atrapar electrones con capacidad de formar iones negativos. Esto está de acuerdo con la generalización común de que la estructura de gas raro es tan estable, que los átomos que la pueden alcanzar mediante la ganancia de uno a dos electrones la tendrán así.

PROBLEMAS

1. Calcúlese la energía requerida para separar completamente un electrón a partir de un átomo de hidrógeno en el estado basal. *Resp.* 21.7×10^{12} ergios.

2. Se puede describir un átomo de helio que ha perdido un electrón mediante una ecuación semejante a la usada por Bohr para el hidrógeno. Calcúlese el valor de I_z^{II} para el helio.

3. ¿Cuál será la longitud de onda de la luz emitida cuando un átomo de hidrógeno excitado en la órbita $n = 2$ experimenta una transición hasta el estado fundamental? ¿Cuál es el radio de la órbita de Bohr para $n = 2$?

*** 4.** Calcúlese la frecuencia de la rotación de un electrón en el estado $n = 10$. ¿Cuál es la frecuencia de la luz emitida cuando un electrón desciende del estado $n = 10$ al estado $n = 9$? *Resp.* 6.7×10^{12}/seg; 7.7×10^{12}/seg.

5. Suponiendo que la fórmula de Bohr es correcta para un átomo de sodio (¡no lo es!), y usando la carga efectiva dada en la tabla 4, calcúlese el radio atómico y el I_z. (Use $n = 3$.) Calcúlese la longitud de onda de la luz emitida cuando este electrón desciende de $n = 4$ a $n = 3$. *Resp.* 2.1 Å; 7.2 ev; 3 960 Å.

6. ¿Cuál es la longitud de onda, según de Broglie, para un electrón en un átomo de hidrógeno en el estado basal?

7. Calcúlese la incertidumbre introducida en el momento de un protón cuando su posición se mide dentro de ± 1 Å. Compárese ésta con la incertidumbre introducida para la misma medida en un electrón. Repítanse estos cálculos para un núcleo de hierro.

8. Si un átomo de hidrógeno excitado ($n = 2$, $l = p$) se coloca en un campo magnético, son posibles determinadas orientaciones para el eje orbital y el eje electrónico. ¿Qué número de orientaciones diferentes es posible? *Resp.* Seis.

9. Indíquese una estructura electrónica probable para el elemento con el número atómico 102.

★ **10.** En un átomo de litio excitado la energía de un nivel $3d$ está debajo de la del nivel $4s$. Para la primera serie de transición, ocurre lo contrario ¿Por qué?

11. ¿Cuál sería el estado excitado más bajo para un átomo de cromo?

Resp. La estructura del Ar + $4s^2 3d^4$.

12. El número atómico para el elemento hipotético centaurio (Ct) es 117. *(a)* Indíquese la estructura atómica más adecuada; *(b)* ¿A qué familia pertenece?

13. Compárese el radio atómico, la energía de ionización y la afinidad electrónica de Ra y de Ct.

14. Lo mismo que el problema anterior, para At y Ct.

Resp. Radio Ct > At; I_z^{I} At > I_z^{I} Ct; E_a At > E_a Ct.

15. Si la afinidad electrónica en el séptimo período de los elementos fuera doble que para los elementos del segundo período (lo cual es inexacto), ¿qué ocurriría cuando Fr se mezclara con Ct?

★ **16.** A partir de las propiedades de los números cuánticos l y m, demuéstrese que un magneto elemental formado por un átomo de hidrógeno en el estado $n = 2$, $l = p$ nunca puede alinearse paralelamente a los polos de un magneto ¿Cuál sería la alineación más cercana a que podría llegarse?

17. Calcúlese la energía requerida para ionizar un átomo de hidrógeno excitado en el estado $n = 3$. ¿Cuál es la velocidad orbital de este electrón? ¿Cuál es la frecuencia de la rotación?

18. En el espectro del átomo de hidrógeno se conoce una línea $\lambda = 1\,216$ Å. ¿A qué transición corresponde ésta? Calcule la longitud de onda correspondiente a la misma transición en el Li^{+2}.

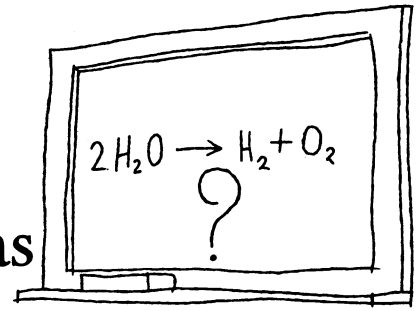
19. Calcúlese la energía potencial y cinética del electrón $n = 2$ y $n = 1$ para el átomo de hidrógeno según Bohr.

20. En algunos procesos es posible expulsar un electrón de la capa $n = 1$ de un átomo pesado. Si esto sucede en el átomo de cobre, un electrón en la capa $n = 2$ cae en la capa $n = 1$. Considérese que se aplica la fórmula de Bohr y que no hay efecto de pantalla. ¿Cuál es la longitud de onda de la luz emitida en la transición $2 \rightarrow 1$?

21. Usese la misma aproximación que en el problema 20 (en el átomo de Bohr, no hay efecto de pantalla) para calcular el radio de la órbita $n = 1$ en un átomo de cobre.

★ **22.** El valor de I_z^{I} del He es 24.58 ev. Usese éste y la fórmula de Bohr para hacer un cálculo aproximado de la carga nuclear efectiva de un átomo de helio. Supóngase que el efecto de pantalla del electrón en H^- es comparable y calcúlese la afinidad electrónica de un átomo de hidrógeno.

4



Ecuaciones químicas y estequiometría

SIMBOLOS QUIMICOS

Todas las sustancias puras están constituidas por 103 elementos químicos, ya sea solos o en combinación. A medida que se iban descubriendo, se dio a cada uno un nombre y un símbolo. Así, el metal reactivo, con brillo de plata, obtenido mediante la electrólisis de la sal de mesa fundida, recibió el nombre de sodio, y el símbolo Na; como es frecuente en estos casos, este símbolo es una abreviatura del nombre latino para el elemento, *natrium*. A través del uso, nombre y símbolo han adquirido significados ligeramente diferentes. La palabra sodio se refiere al metal; éste puede ser un trozo tan pequeño como la cabeza de un alfiler o tan grande como una canica; *sodio* es el nombre de la sustancia. Por otra parte, el símbolo Na ordinariamente se refiere a un átomo de sodio, o a un número específico de átomos del mismo. En otras palabras, el símbolo Na frecuentemente alude no tan sólo a dicha substancia, sino también a una cantidad específica de ese metal. En el presente capítulo nos ajustaremos rígidamente a este uso.

Los símbolos para los 103 elementos forman un alfabeto químico con el cual podemos describir cualquiera de las sustancias conocidas. Por ejemplo, cuando escribimos Na, nos referimos a un átomo de sodio; cuando escribimos Cl, nos referimos a un átomo de cloro. Ambos, especialmente en la forma atómica, son violentamente reactivos y tóxicos. Sin embargo, los átomos de sodio y de cloro se combinan en una relación de 1:1 para formar la sal de mesa. Esta combinación, indicada por la fórmula NaCl, es esencial, en lugar de ser dañina, para la vida. Siempre que unimos los símbolos en esta forma, nos referimos a una sustancia nueva totalmente diferente de los átomos que la componen.

Los elementos se presentan en muchas formas estructurales; por ejemplo, el elemento hidrógeno puede manifestarse como un gas con átomos individuales, o combinados en moléculas diatómicas de hidrógeno. Si quisiéramos adoptar 2H como el símbolo para una molécula diatómica de hidrógeno, no podríamos decir si nos referíamos a una molécula diatómica de hidrógeno o a dos átomos individuales de

este gas. Por lo tanto, cuando nos referimos a especies moleculares elementales, indicamos el número de átomos mediante un subíndice. Sobre esta base, H_2 se refiere a una molécula diatómica de hidrógeno, mientras que 2H se refiere a dos átomos de hidrógeno. Otros muchos elementos se encuentran en forma combinada. Así, encontramos al oxígeno como una molécula diatómica, O_2, y una molécula triatómica, O_3. Hallamos que el azufre se presenta como moléculas monoatómicas, diatómicas, tetratómicas, hexatómicas, y octatómicas, S, S_2, S_4, S_6, y S_8. Cuando un átomo aparece más de una vez en una determinada molécula, usamos la notación de subíndices, para evitar confusiones.

Con frecuencia, las moléculas contienen dos o más elementos combinados. El agua es una molécula compuesta de dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. De acuerdo con lo dicho, podríamos escribir la fórmula H_2O o OH_2 Por convención siempre indicamos primero el símbolo del hidrógeno en el agua; de donde H_2O es la fórmula correcta. (La convención usual es escribir primero los elementos más cercanos al vértice inferior izquierdo de la tabla periódica.) La fórmula para el ácido sulfúrico, H_2SO_4, indica que una molécula contiene dos átomos de hidrógeno, uno de azufre, y cuatro de oxígeno. Un ejemplo, más interesante es la fórmula del benceno, C_6H_6. La fórmula indica que una molécula contiene seis átomos de carbono y seis de hidrógeno. El benceno es totalmente diferente de los átomos que lo constituyen y también totalmente diferente de $3C_2H_2$, que corresponde a tres moléculas del compuesto acetileno.

El propósito principal de las fórmulas químicas es representar lo más claro posible la constitución de las moléculas individuales. Por esta razón, indicamos a menudo la agrupación de los átomos en la fórmula química. Por ejemplo, la fórmula para el alcohol metílico, escrita de acuerdo con la convención anterior, sería H_4CO. Sin embargo, se sabe que este alcohol está formado por un átomo de carbono y tres de hidrógeno, y este grupo está ligado a otro formado por un átomo de oxígeno y uno de hidrógeno. Por lo tanto, escribiendo el alcohol metílico como CH_3OH, se obtiene una información mayor, constituyendo este tipo de notación una fuente estructural muy adecuada; pero algunas veces hace más que esto. A menudo dentro de las moléculas hay subgrupos de átomos relativamente estables, y en muchas reacciones químicas mantienen su integridad. Agrupaciones de este tipo son el oxhidrilo, OH^-; el nitrato, NO_3^-, y el fosfato PO_4^{-3} Reconocemos la estabilidad de estos grupos mediante un nombre especial, al cual hacemos mención al escribir las fórmulas químicas. A continuación presentamos una lista de ejemplos de compuestos que contienen estos grupos. A la izquierda, aparece la fórmula de acuerdo con las reglas desarrolladas en el párrafo anterior. A la derecha, figuran las fórmulas más comunes, que indican la presencia de los subgrupos.

MgH_2O_2	$Mg(OH)_2$
MgN_2O_6	$Mg(NO_3)_2$
$Mg_3P_2O_8$	$Mg_3(PO_4)_2$

ECUACIONES QUIMICAS

En principio, una molécula de benceno C_6H_6, puede descomponerse en los átomos que la integran, los cuales pueden combinarse de nuevo para formar otros productos diferentes. Mientras hablemos de reacciones químicas ordinarias, aplicaremos la ley de la conservación de la masa, y podemos tener la certeza de que, si empezamos con 78 kilogramos de benceno, terminaremos con 78 kilogramos de átomos de carbono e hidrógeno, o bien, 78 kilogramos será el peso total de los reactivos y productos. Podemos representar la descomposición simple mediante la ecuación

$$C_6H_6 = 6C + 6H$$

Esta ecuación es muy similar a otra ecuación algebraica en la que tenemos por un lado x y y y en el otro x y y. El número de los átomos de carbono situados en el primer miembro debe ser igual al número de los que forman el segundo miembro; el número de átomos de hidrógeno del primer miembro debe ser igual al número de átomos de hidrógeno del segundo miembro. Este ajuste garantiza la conservación de la masa, pero no es la única forma de alcanzar una conservación de la misma. Por ejemplo, podemos imaginar la reacción

$$C_6H_6 = 6C_7N^{13}$$

Aquí tenemos una molécula que pesa 78 u.m.a. en el primer miembro que reacciona para formar seis átomos de nitrógeno, con un peso total de 78 u.m.a. Aunque esta ecuación está de acuerdo con la conservación de la masa, no representa una ecuación química ordinaria. En las ecuaciones químicas ordinarias, no hay trasmutaciones de átomos. En resumen, las ecuaciones que describen reacciones químicas deben ser concordantes con la conservación de la masa y la conservación de los átomos. En una ecuación química, debemos tener el mismo número y tipo de átomos en el primer miembro que en el segundo.

A continuación se presentan algunas de las posibles reacciones de las moléculas del benceno. Cada una de estas ecuaciones concuerda tanto con la conservación de la carga como con la conservación de los átomos.

$$\begin{aligned} C_6H_6 &= 6C + 6H \\ C_6H_6 &= 3C_2H_2 \\ C_6H_6 &= C_2H_6 + 4C \\ C_6H_6 &= C_2H_4 + C_2H_2 + 2C \\ 2C_6H_6 &= C_6H_{12} + 6C \end{aligned}$$

Cada una, es una ecuación química válida y semejante a las ecuaciones algebraicas en que se tiene el mismo número de C's y el mismo número de H's en cada lado del signo de igualdad.

Una ecuación química debe ser lo más informativa y concisa posible. De acuerdo con esto, *representamos a los compuestos como realmente existen,* por ejemplo: H_2 en vez de H; más aún, *siempre usamos la ecuación más sencilla posible.* Por ejemplo, consideremos la ecuación

$$2C_6H_6 + 5H_2 = C_6H_{12} + C_6H_6 + 2H_2$$

En ella, tenemos algunos términos idénticos en sus dos miembros. Podemos simplificarla si sustraemos en ambos $2H_2$ y $1C_6H_6$, y escribimos

$$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$$

Por convención, las ecuaciones químicas siempre se escriben en la forma más simple posible con los números más bajos posibles como coeficientes.

A 150° C en presencia de ciertos metales, el benceno C_6H_6, se combina con el hidrógeno para formar el C_6H_{12}. La ecuación que indica esto puede escribirse

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$$

En este caso particular, usamos una flecha en lugar del signo igual; la flecha indica la dirección en la cual se efectúa la reacción. Esta ecuación nos dice que para formar C_6H_{12} debemos añadir tres moléculas de hidrógeno a una de benceno. Como cualquier ecuación algebraica, esta ecuación no sólo nos dice que tres moléculas de hidrógeno reaccionan con una molécula de benceno; también nos muestra que trescientas moléculas de hidrógeno pueden reaccionar totalmente con cien moléculas de benceno y formar cien moléculas de ciclohexano; o que tres docenas de moléculas de hidrógeno pueden reaccionar con una docena de moléculas de benceno. De otra manera, la ecuación anterior representa el tipo más sencillo de reacción. Podemos multiplicar cada miembro de la ecuación por una docena, una gruesa, un millón, un billón, un trillón, y la igualdad siempre será verdadera. En todas estas ecuaciones tendremos tres moléculas de hidrógeno reaccionando con cada molécula de benceno, sin importar el número total de moléculas que estamos considerando.

Siempre debemos tener presente, eso sí, el hecho de que átomos diferentes tienen masas diferentes y, debido a esto, las distintas moléculas tienen masas diferentes. Las ecuaciones químicas exponen los *números* relativos de moléculas que reaccionarán entre sí; pero no nos dicen nada acerca del peso. Las ecuaciones anteriores nos indican que tres moléculas de hidrógeno reaccionan con una molécula de benceno. No nos dicen que 3 kilogramos de hidrógeno reaccionan con un kilogramo de benceno. *Las ecuaciones químicas no indican* **nada** *acerca de las masas relativas de las sustancias reaccionantes.*

Los tipos más sencillos de ecuaciones químicas se ajustan por tanteo, pero el resultado debe ser concordante con las dos reglas de conservación. El procedimiento puede ilustrarse mejor mediante una serie de aplicaciones. Por ejemplo, supongamos que sabemos que el benceno reacciona con el oxígeno para formar anhídrido

carbónico, CO_2, y agua. Podríamos escribir la ecuación no ajustada en la forma siguiente:

$$C_6H_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Si vamos a conservar los átomos, debemos producir seis moléculas de CO_2, de las que cada una contiene un átomo de carbono, para dar cuenta de los átomos de carbono, y tres moléculas de agua, de las que cada una contiene dos átomos de hidrógeno, para dar cuenta de los átomos de hidrógeno. Esto nos conduce a la ecuación

$$C_6H_6 + O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$$

Ahora esta ecuación está ajustada por lo que respecta al carbono y al hidrógeno, pero en el miembro derecho tenemos quince átomos de oxígeno y sólo dos en el izquierdo. Para ajustar esta ecuación, debe quedar también ajustado el número de átomos de oxígeno; por lo que escribimos

$$C_6H_6 + 7\tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$$

Esta ecuación es totalmente correcta; sin embargo, escribimos, por convención, el coeficiente que está antes de cada una de las fórmulas como un número entero. Por consiguiente, multiplicamos ambos miembros de la ecuación por 2, para obtener

$$2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

Consideremos otro ejemplo. El clorato de potasio, compuesto cuya fórmula es $KClO_3$, reacciona cuando se le calienta formando cloruro de potasio (KCl) y oxígeno. La ecuación no ajustada que indica esto es

$$KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$$

El examen de la ecuación nos muestra que tenemos en ambos miembros el número exacto de átomos de potasio y cloro, pero sin ajustar los átomos de oxígeno. Se puede efectuar el ajuste del oxígeno como sigue:

$$KClO_3 \rightarrow KCl + \tfrac{3}{2}O_2$$

Sin embargo, ya que todos los coeficientes deberán ser números enteros, los multiplicamos por 2, para obtener la ecuación correcta,

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

Ahora meditemos el caso más complicado en el que el fósforo y el yodo se combinan con el agua, para formar ácido fosforoso y yoduro de hidrógeno. El fósforo se encuentra como una molécula que contiene un grupo de cuatro átomos de fósforo,

y el yodo se encuentra como una molécula diatómica. Al comenzar, ignoremos esto y escribamos la ecuación sin ajustar, en la forma siguiente:

$$P + I + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + HI$$

Primero obsérvese que tenemos tres oxígenos en el segundo miembro y debemos tener tres en el primero. Si multiplicamos H_2O por 3, tendremos seis átomos de hidrógeno en el primer miembro y sólo cuatro en el segundo. Por lo que debemos poner un coeficiente 3 antes del HI del segundo miembro y la I sobre el primer miembro. Así, a partir de este intento para ajustar la ecuación, obtenemos:

$$P + 3I + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HI$$

Esta ecuación está ajustada totalmente, pero no hemos tomado en cuenta que las moléculas del yodo son diatómicas y que las moléculas del fósforo son tetratómicas. Podemos hacer esto volviendo a escribir la ecuación anterior como

$$\tfrac{1}{4}P_4 + \tfrac{3}{2}I_2 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HI$$

Sin embargo, esto no está de acuerdo con nuestra convención de que los coeficientes de las diferentes fórmulas sólo pueden ser enteros. Por lo tanto, multiplicamos ambos miembros de la igualdad por 4, para obtener la ecuación final,

$$P_4 + 6I_2 + 12H_2O \rightarrow 4H_3PO_3 + 12HI$$

Esta ecuación está ajustada y de acuerdo con la convención.

PESO ATOMICO

En el capítulo 2 expresamos los pesos de partículas fundamentales en u.m.a. Esta es una unidad conveniente de masa atómica seleccionada para que el isótopo del carbono ${}_6C^{12}$ tenga una masa de exactamente 12, y también para que todos los isótopos tengan masas aproximadas a enteros.

En algunos casos, el elemento se halla en la naturaleza casi isotópicamente puro. Por ejemplo, el hidrógeno es aproximadamente 99.98% ${}_1H^1$, y 0.015% ${}_1H^2$. La masa exacta del isótopo más ligero es 1.0078 u.m.a., y la del isótopo más pesado es 2.0141 u.m.a. La masa atómica promedio para el hidrógeno que se encuentra en la naturaleza es de 1.0080 u.m.a., muy cercana a la masa atómica de ${}_1H^1$. No siempre se presenta este caso. El boro † se encuentra en dos variedades, el B^{10} (masa atómica = 10.01 u.m.a.), que constituye 18.8% del boro que se encuentra en la naturaleza; el resto es B^{11} (masa atómica = 11.01 u.m.a.). Por lo tanto, el

† No es necesario indicar el número atómico cuando se da el símbolo de un átomo. Así, el isótopo del boro, ${}_5B^{11}$ puede identificarse simplemente por B^{11}. Utilizaremos esta abreviatura usual con excepción del caso de las ecuaciones nucleares.

peso atómico del elemento natural es 10.82, un valor sensiblemente diferente del peso de cualquiera de los isótopos que lo componen.

Las masas atómicas tales como las que se muestran en la parte interior de la portada son usadas por los químicos para describir el comportamiento de un gran número de átomos. Aunque nos damos cuenta de que éstas representan las masas promedio de los átomos tal y como se encuentran en la naturaleza y que estos átomos promedio están formados por uno o más isótopos, efectuamos los cálculos químicos como si los grupos de átomos que estamos considerando estuvieran constituidos por sólo un tipo cada uno con la masa atómica promedio. En otras palabras, estamos tratando con grandes cantidades de átomos y los estudiamos sólo en su comportamiento promedio; de aquí que describamos este comportamiento como si fuera el de un átomo promedio que tuviera una masa atómica promedio. Las masas atómicas promedio son conocidas como pesos atómicos. Aunque son masas —no peso—, adoptaremos el uso común, y de aquí en adelante nos referiremos a ellas como pesos atómicos.

La tabla de los pesos atómicos es un diccionario químico que nos permite convertir los números relativos de los átomos, expresados en las fórmulas químicas y en las ecuaciones químicas, en los pesos relativos de estos átomos. Para demostrar esto, consideremos unos cuantos problemas de ejemplo.

Problema de ejemplo 1: ¿Cuál es el tanto por ciento de hidrógeno, en peso en el fluoruro de hidrógeno puro? (Fórmula: HF.)

Esta fórmula nos indica que una muestra de fluoruro de hidrógeno contiene una razón de 1:1 de átomos de hidrógeno con respecto a los del flúor. No nos indica nada acerca de los pesos relativos del hidrógeno y el flúor en este compuesto. La tabla de pesos atómicos nos indica que un átomo de flúor es, aproximadamente, 19 veces más pesado que un átomo de hidrógeno. Ahora, el problema es: ¿Cuáles deben ser las masas relativas del hidrógeno y el flúor para que las razones de los números de átomos sean 1:1? La situación es totalmente paralela a un problema en el que queremos aparear una toronja con una cereza, pero haremos esto mediante la determinación del peso requerido de toronjas y cerezas. Si la toronja pesa 100 veces más que la cereza, tomaremos 100 kg de toronja por cada kg de cerezas, para tener una cereza por cada toronja. En forma semejante, si un átomo de flúor pesa 19 veces más que un átomo de hidrógeno, deberemos tener 19 pesos de flúor por cada peso de hidrógeno para obtener un compuesto con la razón atómica 1:1. Si los pesos que escogimos fueron gramos, tomaríamos 1 g de hidrógeno para combinarlo con 19 g de flúor y formar 20 g de fluoruro de hidrógeno. De aquí que el tanto por ciento de hidrógeno sería

$$\frac{\text{1 g de hidrógeno}}{\text{20 g de fluoruro de hidrógeno}} \times 100 = 5\%$$

Problema de ejemplo 2: Un compuesto de carbono y cloro contiene aproximadamente 90% de cloro. ¿Cuál es la fórmula más simple para este compuesto?

Para cualquier compuesto razonable del carbono y el cloro, la fórmula debe tener la forma de C_pCl_q, en donde la relación $p:q$ es la razón de los átomos del carbono a los del cloro. Generalmente p y q serán números enteros pequeños. Así, podemos resumir la información que tenemos como sigue:

$$\frac{\text{núm. de átomos de C}}{\text{núm. de átomos de Cl}} = \frac{p}{q}$$

La masa de una muestra de este compuesto puede expresarse en unidades de masa atómica. Para generalizar, supongamos que dicha muestra tiene una masa total de 100 u.m.a. (El mol es un número conveniente como una docena o una gruesa.) La fórmula indica sólo los números relativos de átomos en un compuesto, y no depende de la cantidad de la muestra. De estos 100 moles u.m.a. de C_pCl_q, 10 u.m.a. serán carbono y 90 u.m.a. cloro. Podemos obtener la relación de números para cada tipo de átomos presente en la muestra como sigue:

$$\frac{10 \text{ moles u.m.a. C}}{\text{muestra}} \times \frac{1 \text{ C at.}}{12 \text{ u.m.a. C}} = \frac{0.83 \text{ moles C at.}}{\text{muestra}}$$

y

$$\frac{90 \text{ moles u.m.a. Cl}}{\text{muestra}} \times \frac{1 \text{ Cl at.}}{36 \text{ u.m.a. Cl}} = \frac{2.50 \text{ moles Cl at.}}{\text{muestra}}$$

(Hemos redondeado los pesos atómicos.) La relación de estos números de átomos debe ser la misma que la relación $p:q$. De aquí que

$$\frac{p}{q} = \frac{0.83 \text{ moles C at.}}{2.50 \text{ moles Cl at.}} = \frac{0.83 \text{ C at.}}{2.50 \text{ Cl at.}} = \frac{1 \text{ C at.}}{3 \text{ Cl at.}}$$

Así, las fórmulas posibles para este compuesto son CCl_3 o C_2Cl_6, C_3Cl_9, etc. Estos cálculos sólo nos dan la razón de p a q; de aquí que la fórmula pueda ser cualquiera del tipo C_nCl_{3n}, en donde n es un entero. Es importante notar que el valor del mol no tiene importancia; la fórmula está determinada por los pesos relativos de los átomos.

Podíamos haber hecho este cálculo más sencillo. La relación del peso del carbono con respecto al cloro, en este compuesto, es 10:90. Ya que el carbono pesa, aproximadamente, un tercio del peso del cloro, debemos tener tres veces tantos átomos de carbono en el peso de 10 como los que tendríamos si el cloro pesara 10. De donde la relación de los átomos será 30 a 90. Este razonamiento nos conduce a la misma fórmula que la obtenida por los cálculos más largos.

MOL Y ATOMO GRAMO

Los dos últimos problemas de ejemplo fueron hechos en términos de las unidades de masas atómicas definidas anteriormente (1 u.ma. = 1.66×10^{-24} g). Pero esta unidad es demasiado pequeña para el químico. La tabla de los pesos atómicos establece las masas relativas del átomo independientemente de la unidad asignada a los números. Si lo deseamos, podemos decir que los números se refieren a gramos. Obviamente, ya no estamos aludiendo a las masas de los átomos individuales, aunque así como 1 u.m.a. de hidrógeno contiene el mismo número de átomos (uno) que 16 u.m.a. de oxígeno, 1 g de hidrógeno contiene el mismo número de átomos (no uno) que 16 g de oxígeno.

Este punto se puede aclarar aún más mediante un ejemplo. Consideremos la reacción discutida anteriormente:

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$$

En esta ecuación el coeficiente 1 (sobreentendido) y el coeficiente 3 pueden expresar que una (molécula) de benceno reacciona con tres moléculas de hidró-

geno; también puede significar que un mol (de moléculas) de benceno reacciona con tres moles (de moléculas) de hidrógeno.

La ecuación nos muestra la razón de los números de moléculas que están reaccionando. Con la ayuda de los datos de las masas atómicas podemos (restringiendo nuestra interpretación de la ecuación química a una que implique una molécula de benceno) escribir:

$$78 \text{ u.m.a. de benceno} + 6 \text{ u.m.a. de } H_2 \rightarrow 84 \text{ u.m.a. de ciclohexano}$$

Ahora esto nos dice que 78 u.m.a. de benceno reaccionan con 6 u.m.a. de hidrógeno, pero también nos señala que 78 toneladas de benceno reaccionarán con 6 toneladas de hidrógeno. Ya que esta ecuación indica, en cualquier unidad, las masas relativas de los reactivos y los productos resultantes, bien podemos escoger una conveniente, como gramos. Así escribiríamos la ecuación:

$$78 \text{ g de benceno} + 6 \text{ g de hidrógeno} \rightarrow 84 \text{ g de ciclohexano}$$

Para ser consecuentes con esto, los coeficientes de la ecuación química no indicarían ya los números de moléculas, sino números de moles de moléculas, y el mol sería el número de moléculas que hay en 78 g de benceno, o el número de moléculas en 2 g de hidrógeno, o el número de moléculas en 84 g de ciclohexano. Así, encontramos que la ecuación química no sólo indica los números relativos de moléculas, sino también los números relativos de moles; *la masa de una sola molécula en unidades de masa atómica es la misma, numéricamente, que la de un mol en gramos. El mol es una cantidad conveniente, como una docena o una gruesa; pero mucho más grande.*†

En las reacciones químicas del tipo:

$$2H + O \rightarrow H_2O$$

los elementos no están en su forma molecular normal, sino en forma atómica. Así, interpretaremos estas ecuaciones como si se dijera que dos átomos de hidrógeno más un átomo de oxígeno forman una molécula de agua, o que dos moles de átomos de hidrógeno más un mol de átomos de oxígeno forman un mol de agua. Por convención, el número correspondiente a un mol *cuando se aplica a átomos*, se llama un *átomo gramo*. Así, leeríamos la ecuación anterior no en término de moles, sino como sigue: *dos átomos gramo* de hidrógeno y *un átomo gramo* de oxígeno se combinan para formar *un mol gramo de agua*. La masa de *un átomo gramo* de cualquier elemento es la masa atómica expresada *en gramos*. La masa de un mol

† Un mol de C^{12} es el número de átomos que existe en exactamente doce gramos de C^{12} (6.02252×10^{23}). El número, en sí mismo, es grande e interesante, *pero no importante para los problemas de este capítulo.* Es decir, que llegaríamos a la misma respuesta en cualquiera de estos problemas si dijésemos que un mol es 6.02252×10^3.

[N. del R.] Un concepto más común de mol gramo es que "un mol es el peso molecular expresado en gramos".

de cualquier molécula es la suma de las masas de los átomos gramo de los elementos requeridos para formar un mol de esa molécula. Esto se deduce a partir de la conservación de la masa aplicada a ecuaciones como la anterior. La masa de un átomo gramo de un elemento se conoce como la *masa atómica gramo;* la masa de un mol (de molécula) se conoce como la *masa molecular gramo.* En la práctica, estos nombres, a menudo, son simplificados hasta *peso atómico* y *peso molecular.*

ESTEQUIOMETRIA

La estequiometría es la rama de la matemática química que estudia las relaciones de masa determinadas por las ecuaciones y fórmulas químicas. Ya hemos visto que las ecuaciones químicas, acopladas a los pesos atómicos, proporcionan la clave de estas relaciones. Al expresar estas relaciones gravimétricas en la escala más grande, se involucran moles; en cambio, la escala más pequeña implica moléculas individuales. Se eliminarán muchas inquietudes si, al efectuar estos problemas, se recuerda que *el mol es un número, como una docena o una gruesa.* Se le seleccionó originalmente porque representaba un número de moléculas que podían pesarse convenientemente en una balanza analítica.

Problema de ejemplo 3: Se sabe que un óxido tiene la fórmula M_2O_5. En su forma pura, este compuesto contiene 75.27% de M en peso. ¿Cuál es el peso atómico de M? M es uno de los elementos conocidos dados en la tabla de pesos atómicos; ¿cuál de ellos es?

En cualquier muestra de M_2O_5, habrá dos átomos gramo de M por cada cinco átomos gramo de oxígeno. Además, una muestra de 100 g de M_2O_5 contendrá 75.27 g de M y 24.73 g de oxígeno. Si conocemos el número de átomos gramo de 75.27 g, esto nos proporcionará el peso atómico.

Primero calculemos el número de átomos gramo en 24.73 g de oxígeno con la ayuda de nuestra notación de unidades.

$$24.73 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ at. g O}}{16.00 \text{ g O}} = 1.546 \text{ at. g O}$$

Podemos convertir los átomos gramo de oxígeno en átomos gramo de M, como sigue:

$$1.546 \text{ at. g O} \times \frac{2 \text{ at. g M}}{5 \text{ at. g O}} = 0.6181 \text{ at. g M}$$

Una vez que conocemos el número de átomos gramo de M en 75.27 g de M, podemos escribir

$$\frac{75.27 \text{ g M}}{0.6181 \text{ at. g M}} = \frac{121.8 \text{ g M}}{1 \text{ at. g M}}$$

De aquí que el peso atómico será 121.8, correspondiendo M al elemento antimonio.

Problema de ejemplo 4: ¿Cuál es el porcentaje de aluminio en el Al_2O_3?

Calculamos el peso de un mol de Al_2O_3 como sigue:

$$2 \times \text{g at. peso Al} + 3 \times \text{g at. peso O} = \text{mol peso } Al_2O_3$$

o bien

$$2 \times 26.98 + 3 \times 16.00 = \frac{101.96 \text{ g } Al_2O_3}{\text{mol } Al_2O_3}$$

Vemos que en cada 101.96 g de Al_2O_3 tenemos 53.96 g de aluminio. Sobre esta base, el porcentaje de aluminio es simplemente

$$\frac{53.96 \text{ g Al}}{101.96 \text{ g } Al_2O_3} \times 100 = 52.92\% \text{ Al}$$

Problema de ejemplo 5: Un compuesto de fósforo y azufre contiene 56.37% de azufre. ¿Cuál es la fórmula mínima?

La fórmula general para un compuesto de fósforo y azufre es P_pS_q, en donde p y q representan números enteros. En una muestra de 100 g de este compuesto, tenemos 56.37 g de azufre y 43.63 g de fósforo. Si usamos la definición

$$\text{núm. g at. P en 100 g } P_pS_q \equiv X$$
$$\text{núm. g at. S en 100 g } P_pS_q \equiv Y$$

entonces, ya que las relaciones de los números de átomos gramo de fósforo y azufre deben ser las mismas en una muestra del compuesto de cualquier tamaño, podemos escribir:

$$\frac{X}{Y} = \frac{p}{q}$$

X y Y se pueden calcular como sigue:

$$X = 43.63 \text{ g P} \times \frac{1 \text{ at. g P}}{30.97 \text{ g P}} = 1.409 \text{ at. g P}$$

$$Y = 56.37 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ at. g S}}{32.06 \text{ g S}} = 1.758 \text{ at. g S}$$

A partir de esto,

$$\frac{X}{Y} = \frac{p}{q} = \frac{1.409}{1.758} = 0.801 = \frac{4}{5}$$

De aquí que la fórmula para este compuesto del azufre debe ser del tipo

$$P_{4n}S_{5n}$$

en donde n representa un entero. La fórmula mínima para este compuesto corresponderá a $n = 1$, ó P_4S_5.

Problema de ejemplo 6: ¿Cuántos gramos de fósforo y de yodo se necesitan de acuerdo con la ecuación

$$P_4 + 6I_2 + 12H_2O \rightarrow 4H_3PO_3 + 12HI$$

para producir 14.0 g de HI?

Calculemos primero el número de gramos de fósforo requeridos. La ecuación nos dice que en esta reacción necesitamos un mol de fósforo tetratómico para producir doce moles de yoduro de hidrógeno. En nuestra notación unitaria, esto se convierte en

$$\frac{1 \text{ mol } P_4}{12 \text{ moles HI}}$$

Para convertir esta relación a pesos, debemos conocer el peso molecular de estas sustancias. Este es, simplemente, la suma de los pesos atómicos gramo:

$$\text{Peso molecular } P_4\text{: } \frac{123.90 \text{ g } P_4}{\text{mol } P_4}$$

$$\text{Peso molecular HI: } \frac{127.91 \text{ g HI}}{\text{mol HI}}$$

Con la ayuda de nuestra notación unitaria, podemos escribir:

$$\frac{1 \text{ ~~mol } P_4~~}{12 \text{ ~~moles HI~~}} \times \frac{123.90 \text{ g } P_4}{1 \text{ ~~mol } P_4~~} \times \frac{1 \text{ ~~mol HI~~}}{127.91 \text{ ~~g HI~~}} \times \frac{14.0 \text{ ~~g HI~~}}{\text{Reacción}} = \frac{1.13 \text{ g } P_4}{\text{Reacción}}$$

El primer factor de esta ecuación se deriva a partir de la ecuación química. El segundo y el tercer factor convierten los moles de fósforo y yoduro de hidrógeno en gramos de fósforo, y yoduro de hidrógeno. La combinación de los tres primeros proporciona los gramos de fósforo que se necesitan por gramo de yoduro de hidrógeno. En esta reacción particular, sin embargo, deseamos formar 14 g HI; de aquí que, para obtener la respuesta final, multipliquemos por el último factor.

El peso de yodo requerido, para producir 14.0 g de HI puede obtenerse en una forma diferente. De acuerdo con la ecuación, todo el yodo en el yoduro de hidrógeno proviene del reactivo, yodo. Cada mol de yoduro de hidrógeno (que pesa 127.91 g) contendrá un átomo gramo de yodo (pesando 126.90 g). Así, en la notación unitaria, podemos escribir:

$$\frac{126.90 \text{ g de yodo}}{127.91 \text{ g HI}} \times \frac{14.0 \text{ g HI}}{\text{reacción}} = \frac{13.9 \text{ g de } I_2}{\text{reacción}}$$

Problema de ejemplo 7: Una muestra del compuesto de carbono e hidrógeno, que pesa 0.280 g, se quema totalmente en el aire y proporciona 0.360 g de agua y 0.880 g de anhídrido carbónico. ¿Cuál es la fórmula mínima?

Como de costumbre, supongamos que la fórmula del compuesto es C_pH_q, en donde p y q son enteros. Si este compuesto reacciona con un exceso de oxígeno, obtendremos un mol de anhídrido carbónico CO_2, por cada átomo gramo de carbono presente. Ya que el agua, H_2O, contiene dos átomos de gramo de hidrógeno obtendremos un mol de agua por cada dos átomos gramo de hidrógeno en el compuesto C_pH_q. De acuerdo con esto, escribimos:

$$0.880 \text{ g } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44 \text{ g } CO_2} \times \frac{1 \text{ g at. C}}{1 \text{ mol } CO_2} = 0.0200 \text{ g at. C}$$

y

$$0.360 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \times \frac{2 \text{ g at. H}}{1 \text{ mol } H_2O} = 0.0400 \text{ g at. H}$$

de donde

$$\frac{p}{q} = \frac{0.0200}{0.0400} = \frac{1}{2}$$

Así, la fórmula para el compuesto se puede representar como sigue:

$$C_nH_{2n}$$

en donde n representa un entero. La fórmula mínima posible es CH_2.

En los cálculos estequiométricos hacemos uso de la fórmula o la ecuación, para derivar el factor de conversión a partir de los números de un tipo de molécula con respecto a los números de otros tipos. La tabla de pesos atómicos nos proporciona otro factor de conversión de los números de moléculas o moles con respecto a los pesos. A partir de este punto, sólo necesitamos seguir las formas estándar establecidas en nuestra exposición sobre el uso de las unidades en los cálculos. De otro modo, la parte química del problema se presenta al principio, cuando se plantea el problema. De aquí en adelante, los cálculos implican sólo sencillas operaciones de aritmética o álgebra.

PROBLEMAS

1. Ajústense las siguientes ecuaciones

(*a*) $NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$
(*b*) $H_2 + Fe_3O_4 \rightarrow H_2O + Fe$
(*c*) $Fe_2O_3 + CO \rightarrow CO_2 + Fe$
(*d*) $Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
(*e*) $Ca(OH)_2 + HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$
(*f*) $NH_3 + CuO \rightarrow H_2O + N_2 + Cu$
(*g*) $LiH + H_2O \rightarrow Li(OH) + H_2$
(*h*) $Fe + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + H_2$
(*i*) $H_2 + CO \rightarrow C_2H_6O + H_2O$

2. Para formar un compuesto hay que combinar totalmente 0.48 g de oxígeno con 0.54 g de aluminio. ¿Cuál es la relación del número de átomos de oxígeno con respecto al de los de aluminio? Sobre la base de estas relaciones, ¿cuál deberá ser la fórmula mínima para este compuesto? *Resp.* 3 : 2; Al_2O_3.

3. Se pueden combinar 0.210 g de cloro con 0.579 g de platino. ¿Cuál es la relación de los átomos de platino con respecto a los de cloro en dicho compuesto? ¿Cuál es la fórmula mínima para este compuesto?

4. La combinación de 0.260 g del compuesto M con 0.2000 g de oxígeno forma el compuesto M_2O_5. Determínese el peso atómico de M y, a partir de la tabla de los pesos atómicos, señálese qué elemento es M.

5. La combinación de 0.128 g de oxígeno con 0.190 g de X da el compuesto XO_8 ¿Cuál es el peso atómico de X? ¿Qué es X? *Resp.* 190; osmio.

6. Calcúlese el porcentaje de oxígeno en Fe_3O_4.

7. El mineral carnotita tiene la fórmula KU_2VO_6. Este mineral constituye una fuente importante del uranio. Calcúlese el porcentaje de uranio en dicho mineral. *Resp.* 72%.

8. Calcúlese el rendimiento de plata por tonelada en un mineral de cloruro de plata puro, AgCl.
9. Los principales minerales, a partir de los cuales se obtiene el vanadio, son: el V_2S_5 (patronita) y $Pb_5V_3O_{12}Cl$ (vanadinita). Calcule el porcentaje de vanadio en ambos minerales.
10. El antimonio tiene dos isótopos Sb^{121} y Sb^{123}. A partir del peso atómico conocido, calcúlense las cantidades relativas de estos dos isótopos.
11. Supongamos que el litio se compone sólo de dos isótopos: ${}_3Li^6$ y ${}_3Li^7$. En la naturaleza, el primero constituye el 7.9% del litio y el último el 92.1%. Calcúlese, aproximadamente, el valor del peso atómico del litio.
12. Cuando un compuesto de carbono e hidrógeno se quema totalmente en el aire proporciona 0.720 g de agua y 0.440 g de anhídrido carbónico. Calcúlese la relación de los átomos de carbono con respecto a los de hidrógeno en este compuesto. Escríbase la fórmula mínima para el mismo. *Resp.* 1 : 3; CH_3.
13. Cuando se quema totalmente en el aire un compuesto de carbono e hidrógeno, proporciona 0.180 g de agua y 0.440 g de anhídrido carbónico. Calcúlese la relación de los átomos de carbono con respecto a los de hidrógeno en este compuesto. Escríbase la fórmula mínima para el mismo. ¿Corresponde a la fórmula de cualquier compuesto sencillo del carbono e hidrógeno que hayamos estudiado?
14. Empleando las ecuaciones dadas en el problema 1, calcúlense los gramos de hidrógeno que se requieren para convertir 100 g de magnetita, Fe_3O_4, en hierro. *Resp.* 3.46 g de H_2.
15. ¿Cuántos kilogramos de cinc se necesitan para obtener 2 kg de hidrógeno, si se usa la reacción indicada en el problema 1*d*?
16. De acuerdo con el 1*f* ¿cuántos gramos de amoníaco son necesarios para convertir 23 g de óxido de cobre en cobre metálico?
17. ¿Cuántos gramos de hierro se necesitan para producir el hidrógeno necesario para formar 16 g de C_2H_6O? Supóngase que se usan como fuente de hidrógeno las sustancias de la reacción del problema 1*h*, y que este hidrógeno se emplea en la reacción 1*i*.
18. El ácido nítrico puede prepararse a partir del amoníaco por medio de los pasos siguientes:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 6H_2O + 4NO$$
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$
$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$
$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

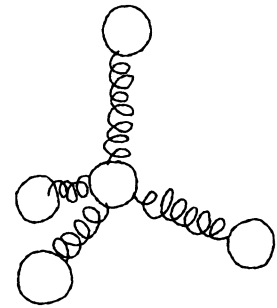
Si todos los pasos se producen consecutivamente, ¿cuánto NH_3 se necesita para preparar 63 g de HNO_3?
19. Una muestra de 1.000 g de mineral de hierro se compone de Fe_3O_4 puro y Fe_2O_3 puro. Mediante el tratamiento controlado del Fe_2O_3 con el hidrógeno, se opera la siguiente reacción:

$$3Fe_2O_{3s} + H_{2g} \rightarrow 2Fe_3O_{4s} + H_2O_g$$

Cuando la muestra se trata en esta forma, el peso del sólido resultante es 0.970 g. ¿Cuántos gramos de Fe_2O_3 estaban presentes en la muestra original?
20. El XeF_4 reacciona con hidrógeno, para dar Xe y HF. Cuando se dejan reaccionar 100 g de XeF_4 y 10 g de H_2 tan completamente como sea posible, ¿cuántos gramos de HF se forman?

5

Enlace químico



Los átomos, como tales, rara vez se hallan en la naturaleza. Aun el más sencillo de todos los elementos, el hidrógeno, se encuentra como un gas cuya unidad fundamental está formada por dos átomos, unidos entre sí, para formar una molécula. ¿Qué fuerza mantiene unidos a los átomos en una molécula? Sólo podemos dar una respuesta parcial, aun para las moléculas más sencillas, pero esta respuesta, aunque incompleta, contribuye considerablemente a la comprensión de las reacciones químicas.

En las secciones que siguen, examinaremos los enlaces *iónico* y *covalente;* ambos tipos son *extremos* del enlace químico, y constituyen el resultado de la interacción culómbica, como la describe la mecánica ondulatoria. La diferencia entre ellos resulta del hecho de que un enlace *iónico* puede describirse mucho mejor en términos de la fuerza de atracción entre dos *partículas* con carga opuesta, mientras que el enlace *covalente* requiere un estudio más detallado de la naturaleza ondulatoria del electrón.

ENLACE IONICO

El enlace iónico une dos elementos diferentes, de cargas eléctricas opuestas. Este tipo de enlace se encuentra, generalmente, en un cristal que contiene gran número de átomos. Sin embargo, antes de tratar este caso más complicado, veamos la formación del enlace entre dos átomos; los principios comprendidos en la formación de una molécula iónica diatómica, no son diferentes de los que integran un cristal iónico.

La molécula del cloruro de sodio. En la fig. 1*a*, tenemos representados un átomo de sodio y uno de cloro, separados por una distancia infinita. Para nuestros propósitos, consideremos que infinito es una distancia lo suficientemente grande para que el átomo de sodio no se "entere" de la presencia de los átomos de cloro, y viceversa. ¿Qué sucede cuando se separa un electrón del átomo de sodio, se lleva muy lejos y se inserta dentro de un átomo de cloro? Cuando se separa un electrón de un átomo de sodio, se debe gastar la energía de ionización, o sea, 5.14 ev, y cuando el electrón, ahora separado infinitamente del átomo de sodio, es introducido en el átomo de cloro, se ganan 3.61 ev. El costo *neto* de este proceso es 1.53 ev.

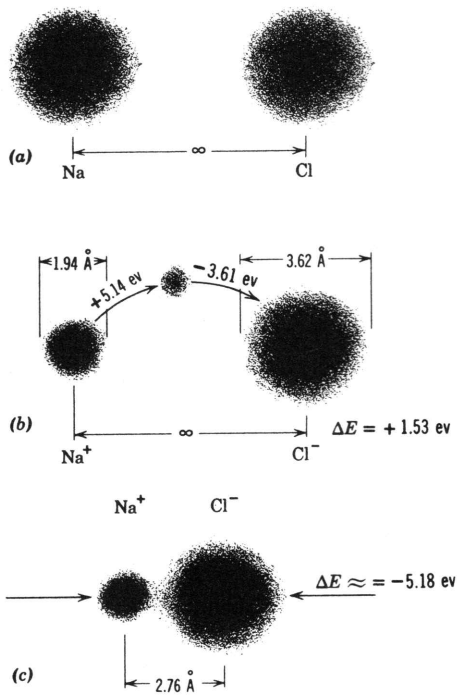


Fig. 1. Molécula de NaCl.

Al hacer esto, cambiamos el tamaño efectivo de los átomos. Después de la separación de un electrón, el átomo de sodio se contrae, porque la interacción del núcleo con los electrones residuales es más efectiva. Cuando ponemos el electrón dentro de un átomo de cloro, éste se expande por razones similares. Podemos darnos cuenta, mediante las siguientes ecuaciones, del proceso seguido en la fig. 1*b*.

$$\begin{array}{ll} \mathrm{Na} \rightarrow \mathrm{Na^+} + e^- & \Delta E = +5.14 \text{ ev} \\ e^- + \mathrm{Cl} \rightarrow \mathrm{Cl^-} & \Delta E = -3.61 \text{ ev} \\ \hline \mathrm{Na} + \mathrm{Cl} \rightarrow \mathrm{Na^+} + \mathrm{Cl^-}(\text{separados infinitamente}) & \Delta E = +1.53 \text{ ev} \end{array}$$

Un valor positivo para ΔE, el cambio en la energía, indica que debemos proporcionar esta energía.

Para formar una molécula, tenemos que llevar el ion sodio hasta el ion cloruro. Al hacerlo, nos ayuda la atracción culómbica que hay entre los dos iones. Con la ayuda del cálculo (ver apéndice B), podemos sumar los cambios de energía que ocurren a medida que juntamos los dos iones separados. Esta resulta ser:

$$E_{\mathrm{at}\, r_0} - E_{\mathrm{at}\, \infty} = -\frac{e^2}{r_0}$$

La cantidad e es la carga del electrón -4.803×10^{-10} u.e.s., y r_0 es la separación de los dos átomos cuando se están apenas tocando. Esta unión de los iones ocasiona una disminución de la energía de aproximadamente 5.18 ev. Si agregamos ésta a la energía requerida para la formación del ion, encontramos que se liberan 3.65 ev de energía cuando se forma una molécula de cloruro de sodio, en la cual el ion sodio tiene una carga positiva y el ion cloro tiene una negativa. La molécula es estable debido a que en este proceso se libera energía.

¿Sería estable la molécula Cl^+Na^-? Podemos responder a esto en una forma definitiva considerando los requisitos de energía. Escribiremos así los pasos para la formación iónica:

$$Cl \rightarrow Cl^+ + e^- \qquad \Delta E = +13.0 \text{ ev}$$
$$Na + e^- \rightarrow Na^- \qquad \Delta E \sim 0$$

o

$$Na + Cl \rightarrow Na^- + Cl^+ \text{ (infinitamente separados) } \Delta E = +13 \text{ ev}$$

La energía de la unión iónica disminuiría la energía en unos 5 ev. Por lo tanto, la formación de Cl^+Na^-, a partir de los átomos *requiriría* energía (8 ev), en lugar de desprender energía, y los átomos aislados serían más estables que la molécula.

De acuerdo con esto, encontramos que para formar un *enlace iónico estable, la energía de ionización del catión debe ser pequeña y la electroafinidad del anión debe ser grande.* Estos requisitos se cumplen generalmente si el catión se encuentra en el lado izquierdo y el anión se encuentra en el lado derecho de la tabla periódica. Si se satisfacen estas condiciones, se formará un enlace iónico, y, cuanto más grande sea la carga sobre los iones y/o más pequeño el tamaño de los iones resultantes, más fuerte será la atracción iónica y más fuerte será el enlace iónico.

Para una descripción rigurosa del enlace iónico debemos usar una descripción ondulatoria. En la mayoría de los casos, la descripción ondulatoria, simplemente, modifica la distancia de la aproximación más cercana. Así, a pequeñas distancias interiónicas, hay una gran fuerza de repulsión, por lo que, si hacemos una gráfica de la energía contra la distancia interiónica para la molécula del NaCl, obtenemos una gráfica como la curva $a + b$ en la fig. 2. La energía total $(a + b)$ es el resultado neto de dos fuerzas antagónicas. Hay una fuerza de atracción, originada principalmente por una atracción culómbica clásica † entre el catión y el anión; esto proporciona el término de energía denominado a. También hay un término de repulsión, originado a partir de las repulsiones culómbicas de las nubes electrónicas; esto proporciona el término de energía denominado b. La posición más estable de los dos iones se presenta cuando la separación es r_0 y estas fuerzas opuestas están equilibradas. De acuerdo con esta imagen, la distancia interiónica de equilibrio no está fijada rígidamente, sino que puede ser cambiada por una fuerza externa como la presión, esto es, el ion no se comporta como una "pelota de billar", sino más bien como una pelota de hule esponja, es decir, es deformable.

† El término clásico implica la ausencia de los efectos de la mecánica cuántica.

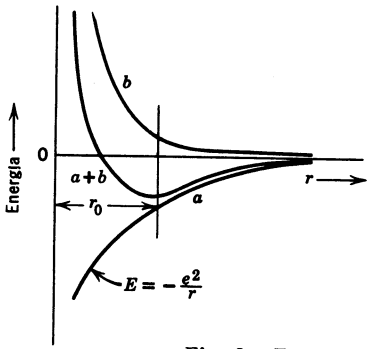


Fig. 2. Energía de la molécula de NaCl como una función de la distancia.

Cristales iónicos. Consideremos un enlace iónico que tenga más de dos átomos. Abajo representamos un cristal unidimensional en donde el signo + indica un catión y el signo — representa un anión:

$$-+-+-\oplus-+-+-$$

Meditemos sobre el cambio en la energía potencial del catión encerrado en un círculo cuando lo traemos desde el infinito hasta un cristal en el que las posiciones de los otros iones ya están fijadas. Si tomamos en cuenta los dos iones más cercanos, apreciaremos que la disminución en energía es $-2(e^2/r_0)$, el doble de la que se encuentra para la molécula del cloruro de sodio. Sin embargo, si también estimamos los dos cationes más cercanos, advertiremos que la energía estará aumentada en $2(e^2/2r_0)$; este incremento debido a los cationes más cercanos, es menor que la disminución debida a los aniones más cercanos, porque los cationes están dos veces más alejados que los aniones. La inclusión de todas las cargas dentro del cristal proporciona el cambio de energía que se indica a continuación.

$$\Delta E = -\frac{2e^2}{r_0} + \frac{2e^2}{2r_0} - \frac{2e^2}{3r_0} + \frac{2e^2}{4r_0} + \cdots$$

Esto puede escribirse en esta otra forma:

$$\Delta E = -\frac{2e^2}{r_0}\left[+1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{1}{6} + \cdots\right] = -\frac{e^2 A}{r_0}$$

en donde A es la constante de Madelung definida por la estructura. Agrupando los términos comprendidos en el paréntesis y poniendo juntos los términos uno y dos, más los términos tres y cuatro, más los términos cinco y seis, etc. El primer juego de términos hace la energía igual a la de la molécula del cloruro de sodio. El segundo juego de términos la hace un poquito más estable ya que $\frac{1}{3}$ es mayor que $\frac{1}{4}$. Con el tercer juego de términos sucede lo mismo y así con los subsiguientes, y tendremos que, al formar un cristal, la disminución en energía es algo mayor que al formar una molécula aislada; por lo tanto, el cristal es más estable que la molécula.

Aun en el cristal tridimensional el procedimiento anterior es válido. Por supuesto, las series que define A se hacen más complicadas, pero, como los valores de A están tabulados para todas las estructuras comunes, la aplicación de la ecuación anterior a los cristales reales no origina ningún problema.

ENLACE COVALENTE

En la sección anterior, se pusieron en una lista los requisitos para la formación de un enlace iónico, y encontramos que éste se forma entre cationes del lado izquierdo de la tabla periódica (valor bajo para I_z) y aniones del lado derecho de dicha tabla (valores negativos elevados para E_a). ¿Qué sucede cuando dos átomos están localizados en la misma posición de la tabla periódica, como en la molécula de hidrógeno? Como los dos átomos de hidrógeno son idénticos, no hay razón para que un átomo deba perder un electrón y ganarlo el otro. Ambos átomos tienen la misma tendencia a perder o a ganar un electrón. Por lo tanto, podríamos anticipar el compromiso alcanzado en este enlace en el que los dos protones, A y B, comparten igualmente los dos electrones, 1 y 2. Usando la descripción de partícula, decimos que el electrón 1, que originalmente estaba en órbita alrededor del protón A, ahora se mueve en una órbita que circunscribe los protones A y B; lo mismo hace el electrón 2. Ciertamente, existirán repulsiones entre los electrones 1 y 2, pero esta fuerza de repulsión es dominada por la fuerza de atracción de los dos protones que actúan sobre cada electrón. Así, en este enlace covalente, los electrones son compartidos por los dos átomos.

Una descripción correcta de la molécula de hidrógeno requiere la descripción ondulatoria. En esencia, el enlace es el resultado de la compartición de electrones, ahora imaginados como nubes electrónicas, entre los dos protones. Esta compartición se traduce en una concentración de la nube electrónica en la región que está entre los dos protones, con lo que la atracción culómbica entre los protones y la nube electrónica es suficiente para mantener unida la molécula. En esta descripción, los electrones pierden su identidad, siendo imposible dividir la nube electrónica y decir qué "electrón" pertenece a qué átomo; sólo podemos decir que ambos electrones pertenecen a toda la molécula. Esta distribución estable de la nube electrónica sólo es posible bajo determinadas condiciones. Nos proponemos señalar en seguida estas condiciones.

La descripción de valencia dirigida. En la fig. 3*a*, hemos ilustrado lo que sucede a las nubes electrónicas de dos átomos de hidrógeno que se aproximan mutuamente con spines electrónicos paralelos. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, si los números cuánticos de spin electrónicos son iguales, los otros números cuánticos, que especifican la distribución espacial de la nube electrónica, deben ser diferentes. Por lo tanto, si los electrones, tienen el mismo spin, evitarán la misma región del espacio y, en efecto, las dos nubes electrónicas se repelen. Al ocurrir la repulsión entre las nubes electrónicas se descubre parcialmente al núcleo, y la repulsión entre las nubes electrónicas es aumentada por una repulsión entre los núcleos pobremente protegidos. Es decir, si los electrones en los dos átomos tienen spines paralelos, los átomos se repelen y no se puede formar una molécula estable.

En las figs. 3*b* y 3*c*, hemos ilustrado lo que le ocurre a las nubes electrónicas de dos átomos de hidrógeno, con spines electrónicos antiparalelos, que se aproximan

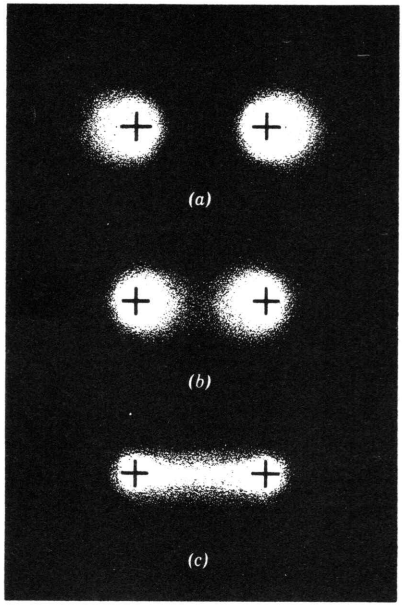


Fig. 3. Distribución electrónica para átomos de H adyacentes

mutuamente. Como los dos números cuánticos de spin son diferentes, los otros números cuánticos ahora pueden ser los mismos, y las nubes electrónicas pueden ocupar la misma región del espacio. La distribución más estable es aquélla en la cual la nube electrónica de los dos electrones está concentrada entre los dos núcleos; esto demuestra que los electrones son compartidos. Bajo estas condiciones, ambos electrones sienten una fuerza de atracción que parte de ambos núcleos los cuales están bien protegidos de su mutua repulsión. Por tanto, si los electrones de los dos átomos de hidrógeno tienen spines opuestos, los átomos se atraen mutuamente y forman una molécula estable.

Esta compartición de pares de electrones se representa convencionalmente mediante una línea o también por dos puntos colocados entre los símbolos de los elementos. Así, para una molécula de hidrógeno, escribimos:

$$H:H \quad o \quad H—H$$

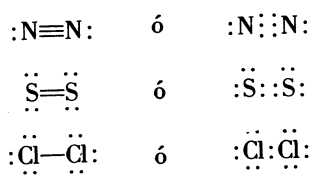
En los átomos más complejos, algunos electrones son compartidos y otros no. En dichos casos, una línea o dos puntos entre los símbolos químicos indican un par de electrones compartidos; los otros puntos indican los electrones de la capa más externa. Así, las moléculas de N_2, S_2 y Cl_2, contienen *tres*, *dos* y *un* par de electrones compartidos. Podemos representar esto por cualquiera de las siguientes notaciones:

$$N{\equiv}N \qquad S{=}S \qquad Cl—Cl$$

o

$$N:::N \qquad S::S \qquad Cl:Cl$$

Si deseamos tomar en cuenta todos los electrones presentes en la *capa más externa* de cada átomo (10 electrones para N_2, 12 para S_2 y 14 para Cl_2), escribimos:



Estas representaciones se llaman estructuras de *Lewis*, y la anterior descripción del enlace covalente se conoce como teoría del *enlace de valencia dirigida*. Sólo es una aproximación, pero proporciona buena base para una exposición de la estructura de las moléculas. Esta formación del enlace covalente se presenta cuando un par de electrones comparte orbitales comunes en ambos átomos y sólo puede ocurrir si los spines son opuestos. Sobre esta base, únicamente los átomos con spines electrónicos no apareados pueden formar moléculas. Ya que los átomos con subcapas totalmente llenas tienen todos los electrones apareados, solamente los que tienen subcapas incompletas o los que fácilmente pueden excitarse para crearlas pueden formar moléculas.

Veamos si la descripción del enlace de valencia dirigida nos ayuda a predecir el enlace en las moléculas diatómicas formadas por los elementos del segundo período de la tabla periódica. En la tabla 1 tenemos una lista de estos elementos, su estructura atómica y las estructuras observadas para sus moléculas diatómicas.

Un átomo de litio tiene un electrón no apareado en su subcapa 2*s*. La situación es muy parecida a la del hidrógeno, por lo que esperaríamos que se formara un enlace simple. Para el berilio, tanto la subcapa 2*s* como la 1*s* están llenas. Para átomos en tal estado no hay electrones desapareados. No esperaríamos que se formaran moléculas. Con el boro tenemos un electrón desapareado, que puede participar en el enlace para formar un enlace sencillo; con el carbono —dos electrones desapareados— una doble ligadura; con el nitrógeno —tres electrones desapareados— una triple ligadura. El oxígeno es un caso especial. Hay tres orbitales, *p*, cada uno de los cuales puede acomodar dos electrones siempre que tengan spines opuestos. En el oxígeno, hay cuatro electrones en la capa 2*p*; uno de estos orbitales puede estar doblemente ocupado. De aquí que sólo haya dos electrones no apareados, por lo que esperaríamos un enlace doble. Finalmente, para el flúor, con un electrón desapareado, deberíamos esperar un enlace sencillo, y para el neón, sin electrones desapareados, no esperaríamos que se formara ninguna molécula.

Las energías de enlace de la tabla 1 representan la cantidad de trabajo que debemos realizar para separar totalmente los dos átomos. Para enlaces sencillos, esta energía es de 1 a 3 ev; para enlaces dobles aproximadamente 5 ev, y para enlaces triples cerca de 10 ev. Es decir, que cuantos más enlaces de pares compartídos tenemos, más firmemente son mantenidos juntos los dos átomos.

Encontramos una notoria discrepancia en nuestras predicciones. El spin de un electrón puede asociarse con un electroimán microscópico. Así, podemos ver si una

TABLA 1. Moléculas diatómicas

Elementos	Estructura atómica capa $n = 2$	Estructura molecular	Energía de enlace
Li	$2s$	Li—Li	1 ev
Be	$2s^2$	No forma molécula	—
B	$2s^22p$	B—B	3.0 ev
C	$2s^22p^2$	C=C	>3.5 ev
N	$2s^22p^3$	N≡N	9.8 ev
O	$2s^22p^4$	O=O	5.1 ev
F	$2s^22p^5$	F—F	1.6 ev
Ne	$2s^22p^6$	No forma molécula	—

molécula contiene o no electrones desapareados examinando el espectro obtenido en un campo magnético. De acuerdo con la imagen del enlace valencia dirigida, ninguna de las moléculas de la tabla 1 tendría electrones desapareados. Pero los tienen. El boro, el carbono y el oxígeno tienen propiedades magnéticas que indican la presencia de dos electrones desapareados. En este caso el modelo del enlace valencia dirigida sólo es una aproximación a la verdad.

Descripción de orbitales moleculares. En vista de la naturaleza aproximada del tratamiento por el método de valencia dirigida para los enlaces químicos, no es sorprendente descubrir que hay otros tratamientos sustitutos. Entre éstos, el más generalizado es el de orbitales moleculares.

El primer paso en este tratamiento es la determinación de una secuencia de niveles de energía electrónica para la *molécula de hidrógeno*. Entonces suponemos que en todas las moléculas diatómicas se encuentra la misma (o casi la misma) secuencia de niveles. Consecuentemente, podemos especificar la estructura de una molécula diatómica enlistando los niveles más bajos posibles permitidos por el principio de exclusión de Pauli. Luego la manera de operar es la misma que usamos al especificar la estructura atómica: especificamos los niveles permitidos a la molécula de hidrógeno; luego los usamos para describir la estructura de las moléculas formadas por átomos más complejos. En nuestro estudio de los niveles de energía de un átomo de hidrógeno presentamos los resultados sin detalles matemáticos; en esta exposición de los niveles de energía de una molécula de hidrógeno presentamos también los resultados sin detalles matemáticos.

Para obtener los resultados de la teoría de orbitales moleculares debemos adoptar un punto de vista diferente del usado en la teoría de enlace valencia dirigida. En lugar de considerar a la molécula de hidrógeno como formada por la aproximación de dos átomos de hidrógeno, veámosla como que se está formando por la fisión de un átomo de helio. Estos procesos se indican en la fig. 4. Sobre el lado izquierdo, hemos mostrado la distribución de la nube electrónica para un átomo neutro de helio con los dos electrones ocupando varios orbitales.

Supongamos que este átomo de helio contiene dos protones en el núcleo y ningún neutrón. ¿Qué cambios en la distribución electrónica ocurrirán en un proceso imaginario en el que separemos los dos protones? A medida que separamos los dos protones se distorsiona la nube electrónica y, cuando estos protones están separados por cerca de 1 Å, el átomo distorsionado de helio se convierte en una molécula de hidrógeno. En la figura de arriba, el átomo de helio

está en el estado 1*s*. Empezamos con una nube electrónica esférica, pero después de la separación del protón la nube se alargará, concentrándose entre los dos protones. Si continuamos con la separación, finalmente crearemos dos átomos de hidrógeno, y cada uno de ellos estará en un estado 1*s*.

Ahora veamos un átomo de helio en el que los dos electrones están en un orbital 2*p*. Tenemos que considerar dos casos para los orbitales *p*. En el orbital p_x la carga, en forma de mancuerna de gimnasia, apunta en la dirección de una línea que pasará por los centros de los protones una vez que hubo comenzado la separación. Los otros dos orbitales *p* apuntan en dirección perpendicular a esta línea central. Estos dos casos también se indican en la fig. 4. El átomo de helio con electrones en los orbitales p_x proporcionará una molécula inestable de hidrógeno, ya que, para la separación intermedia, los dos protones están protegidos inadecuadamente. Indiquemos con un asterisco esta molécula de hidrógeno cuyos átomos muestran repulsión. Si seguimos aumentando la separación, formaremos otra vez dos átomos de hidrógeno, ambos en el estado 1*s*.

Cuando partimos de los estados $2p_y$ o $2p_z$ para el átomo de helio, la situación corresponde a la dibujada en la tercera línea de la fig. 4. Aquí el enlace de la molécula de hidrógeno es algo peculiar. En verdad, tenemos la nube electrónica concentrada entre los dos protones, pero no hay nube a lo largo de una línea que une sus centros. Como tales distribuciones electrónicas pueden ser formadas ya sea por el helio $2p_y$ o el helio $2p_z$, hay dos distribuciones como ésta, colocadas mutuamente en ángulos rectos, y en total estos orbitales moleculares acomodan cuatro electrones, cada uno con la misma energía. Si partimos de dicho átomo de helio, la separación de los protones proporciona dos átomos de hidrógeno en un estado *p*.

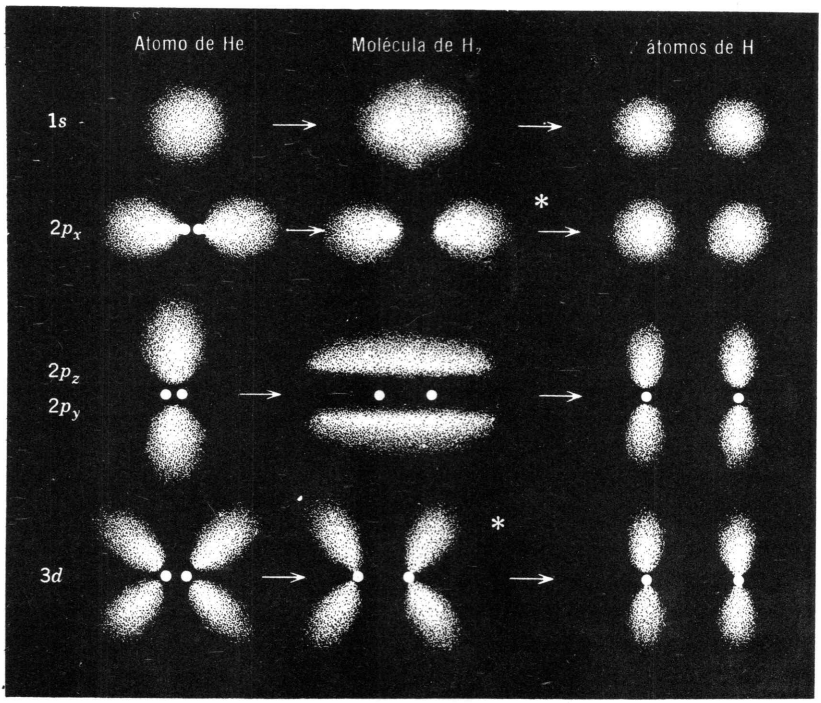


Fig. 4. Formación de orbitales moleculares a partir de orbitales atómicos.

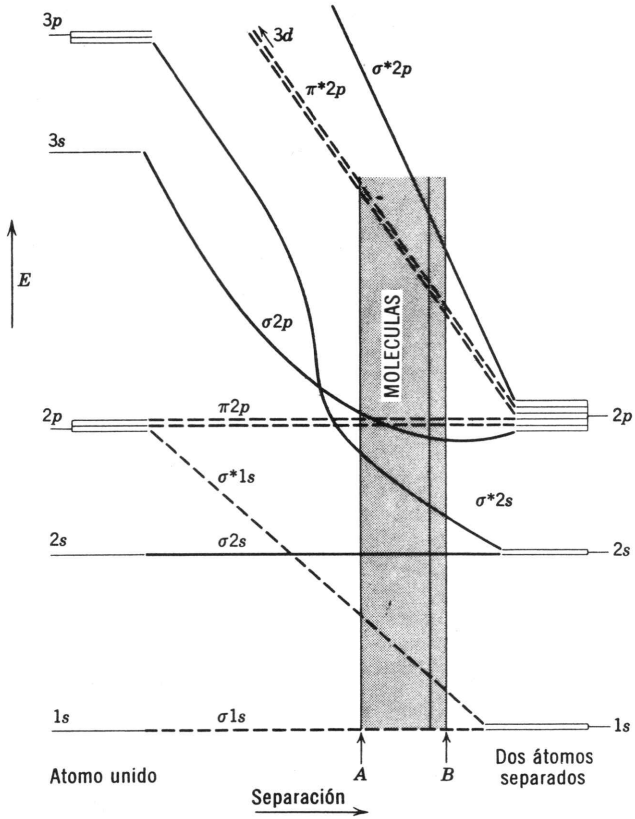


Fig. 5. Diagrama de correlación. Las líneas punteadas corresponden a las estructuras mostradas en la fig. 4. Se han dibujado líneas para cada estado m; de aquí que cada línea tendrá dos electrones con spines opuestos. Realmente los valores individuales m de los mismos niveles l de un átomo tienen la misma energía. Las líneas separadas para diferentes niveles m se muestran para simplificar la lectura del diagrama.

Finalmente, supongamos que el átomo de helio tiene dos electrones en el estado $3d$. La distribución de la nube electrónica es la que se indica. A medida que separamos los protones, obtenemos una molécula de hidrógeno, que, una vez más, será inestable (como indica el asterisco). Cuando la separación es grande, proporciona dos átomos de hidrógeno en estados p.

En la fig. 4, mostramos en parte la correlación entre el estado del átomo de helio, el estado de la molécula de hidrógeno, y los estados de los átomos de hidrógeno aislados. En la fig. 5, se muestra un diagrama de energía que indica esta correlación. Para generalizarlo, hemos indicado al lado izquierdo los estados del átomo unido, y al lado derecho los estados de los átomos aislados. A fin de ser claros, hemos indicado tres niveles p para el átomo unido. En forma semejante, al lado derecho (ya que tenemos que considerar dos átomos) hemos indicado dos arreglos de niveles $1s$, dos arreglos de niveles $2s$ y seis arreglos de niveles $2p$. Por supuesto, para un átomo dado, los tres niveles p no difieren en energía. Cada uno de los niveles mostrados en la fig. 5 para la molécula, el átomo unido, o átomos separados acomodará dos electrones de spines opuestos.

El diagrama de energía puede simplificarse convirtiéndolo en el de la fig. 6, que muestra solamente los niveles de energía correspondientes a las moléculas. De esto podemos deducir la estructura de cualquier molécula diatómica y especificarla igual que las estructuras atómicas

a partir de los diagramas de la pág. 72. Por consiguiente, para especificar las estructuras moleculares, enlistamos los orbitales ocupados e indicamos el número de electrones en cada uno mediante un exponente. La relación del lenguaje de los orbitales moleculares y el del enlace-valencia se consigue siguiendo estas reglas fundamentales:

(a) *Cada electrón en un orbital enlazante contribuye a la atracción de los dos átomos.*
(b) *Cada electrón en un orbital antienlazante contribuye a la repulsión de los dos átomos.*
(c) *El número neto de enlaces (algunas veces fraccionario) es igual al número de pares de electrones en los orbitales enlazantes menos el número de pares de electrones en los orbitales de antienlazantes.*

La regla *(c)* arriba mencionada resulta del hecho de que la repulsión que se debe a un orbital antienlazante lleno es suficiente para superar la atracción.

Ahora aplicaremos estos principios a las moléculas diatómicas cuyas estructuras se dan en la tabla 2. En el H_2 se ha llenado un orbital enlazante, por lo que se ha formado una molécula con un enlace sencillo de dos electrones. En el He_2 dos electrones ocupan el orbital enlazante σ, pero esto se compensa con el hecho de que el orbital antienlazante y repelente σ^*, también está ocupado; por lo tanto, la molécula de He_2 es inestable.

La molécula Li_2 es estable debido a que hay cuatro electrones enlazantes en comparación con sólo dos electrones antienlazantes. La fuerza del enlace es aproximada a la esperada para un enlace sencillo neto de dos electrones. La ausencia de Be_2 es lógica basándose en esta teoría, ya que los dos orbitales enlazantes σ llenos son cancelados por los dos orbitales antienlazantes σ^* llenos. El análisis para el número neto de enlaces de dos electrones en las siguientes tres moléculas procede en forma semejante: B_2, con seis electrones enlazantes y cuatro antienlazantes, tiene un enlace sencillo neto; el C_2, con ocho electrones enlazantes y cuatro antienlazantes tiene un doble enlace neto; el N_2 con diez electrones enlazantes y cuatro antienlazantes tiene un triple enlace neto. En este punto, empezamos a llenar los orbitales antienlazantes π^*. Por lo tanto, O_2 con dos electrones más que N_2 sólo tiene un enlace doble, y F_2 con dos electrones más que O_2 sólo tiene un enlace sencillo. La especie Ne_2 no es estable, porque hay cinco orbitales antienlazantes que cancelan los cinco enlazantes. Así, la descripción de orbitales moleculares para las moléculas diatómicas predice la misma variación en el enlace para éstas que la descripción de enlace-valencia dirigida.

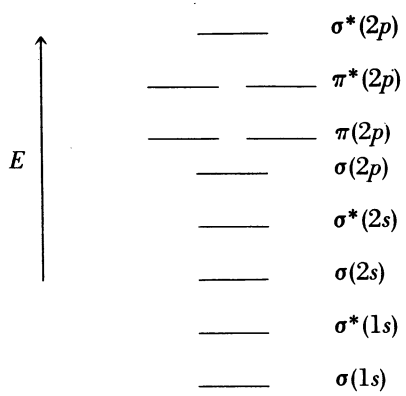


Fig. 6. Diagrama de nivel de energía para orbitales moleculares. Cada línea representa un orbital que puede acomodar dos electrones de spines contrarios. Los orbitales $\sigma(2p)$ y $\pi(2p)$ son cerrados y para algunas moléculas el orden de secuencia es opuesto al que aquí se sugiere.

TABLA 2. Orbitales moleculares

Moléculas	Orbitales moleculares ocupado [a]	comentarios
H_2	σ^2	Neto: enlace sencillo
He_2	$\sigma^2\ \sigma^{*2}$	No hay molécula
Li_2	$\sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2$	Neto: enlace sencillo
Be_2	$\sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \sigma^{*2}$	No hay molécula
B_2	$\sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2$	Neto: 1 enlace senc. 2 elec. desap.[a]
C_2	$\sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \pi^2$	Neto: enl. doble. 2 elec. desap.
N_2	$\sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \pi^4$	Neto: enlace triple
O_2	$\sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \pi^4\ \pi^{*2}$	Neto: enl. doble. 2 elec. desap.
F_2	$\sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \pi^4\ \pi^{*4}$	Neto: enlace sencillo
Ne_2	$\sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \pi^4\ \pi^{*4}\ \sigma^{*2}$	No hay molécula

[a] La suposición de que los niveles de energía en todas las moléculas diatómicas corresponden a la misma "separación" sobre el diagrama de correlación no es estrictamente válida. Si hubiéramos incluido éste en nuestra discusión, habríamos encontrado que la estructura B_2 es $\sigma^2\ \sigma^{*2}\ \sigma^2\ \sigma^{*2}\ \pi^2$, una estructura que conduce a dos electrones desapareados por una molécula. Tales factores también son importantes en la interpretación del espectro de C_2.

Una nueva característica del tratamiento de orbitales moleculares es que el enlace no requiere forzosamente el apareamiento de electrones. Siempre que un orbital molecular π o π^* con una capacidad para cuatro electrones esté a medias, los dos electrones deberían estar desapareados de acuerdo con la regla de Hund. Así, de las moléculas que acabamos de examinar, C_2 y O_2, podrían tener propiedades magnéticas, si hay dos electrones desapareados, y esto es lo que se observa. Una segunda característica del tratamiento de orbitales moleculares es que proporciona una base para el estudio de estados excitados en las moléculas. Por ejemplo, sería difícil, basándose en la teoría de enlace-valencia dirigida, enunciar si el enlace en F_2^+ y N_2^+ será más débil o más fuerte que en la molécula neutra. Basándose en la teoría de orbitales moleculares encontramos fácilmente que en F_2^+ el electrón separado provenía de un orbital antienlazante; de aquí que el enlace sea más fuerte que en el F_2. En N_2^+ el electrón fue separado de un orbital enlazante; de aquí que el enlace sea más débil que en N_2.

Finalmente, insistamos en que el razonamiento del tratamiento de orbitales moleculares es idéntico al seguido en la descripción de los átomos en los orbitales atómicos. El *aufbau* (o proceso de construcción) basado en el hidrógeno, se usa en ambos.

Basándose en el estudio anterior sobre las moléculas diatómicas, parecería que la descripción de orbitales moleculares es mejor a la descripción de enlace-valencia dirigida. Esto no es cierto. Ambos tratamientos son aproximaciones hacia la misma verdad. En esencia, en el tratamiento aproximado de enlace-valencia dirigida, resulta excesivamente detallada la estructura atómica que queda después de la formación de la molécula. Por lo tanto, estas dos descripciones se complementan en lugar de ser antagónicas.

La descripción de enlace-valencia dirigida nos es más útil en un aspecto importante. La notación de los enlaces de par compartido conduce, naturalmente, a la notación de la estructura, según Lewis. Por otra parte, sería más difícil representar la estructura de Li_2 en una forma simple de acuerdo con la teoría de orbitales moleculares; aquí tendríamos que indicar dos enlaces y un antienlace. Las dificultades de esta notación son aún más serias en moléculas poliatómicas. Debido a esto, de aquí en adelante utilizaremos principalmente la teoría de enlace-valencia dirigida.

MOLECULAS POLIATOMICAS

Teoría simplificada. En los casos más sencillos, el enlace en las moléculas poliatómicas implica la participación de los orbitales *s* y *p* de los átomos que los constituyen. Las nubes electrónicas para estos orbitales están indicadas en la fig. 7. El orbital *s* es esférico; los tres orbitales *p* pueden representarse como una mancuerna de gimnasia apuntada a lo largo de los ejes *x*, *y* y *z* de un sistema de coordenadas cartesianas.

Un átomo de nitrógeno tiene cinco electrones en la segunda capa, dos en el orbital 2*s* y tres en los orbitales 2*p*. En cada uno de los tres orbitales *p* hay un electrón, y los spines de estos tres electrones están desapareados (esto es una consecuencia de la regla de Hund). Si tres átomos de hidrógeno se aproximan a dicho átomo de nitrógeno, es razonable suponer que se aproximan a lo largo de los ejes *x*, *y* y *z*, y que los enlaces formados por el nitrógeno estarán en la molécula en la misma dirección que tenían los orbitales en el átomo. En tal caso, esperamos que en el amoníaco (NH_3) el ángulo H-N-H sea 90°.

El fósforo y el arsénico están en la misma familia que el nitrógeno y forman hidruros semejantes al amoníaco, esto es, PH_3 y AsH_3. Como todos son de la misma familia, los electrones más externos tienen la misma distribución; de aquí que sería de esperar que el NH_3, el PH_3 y el AsH_3 tuvieran la misma distribución geo-

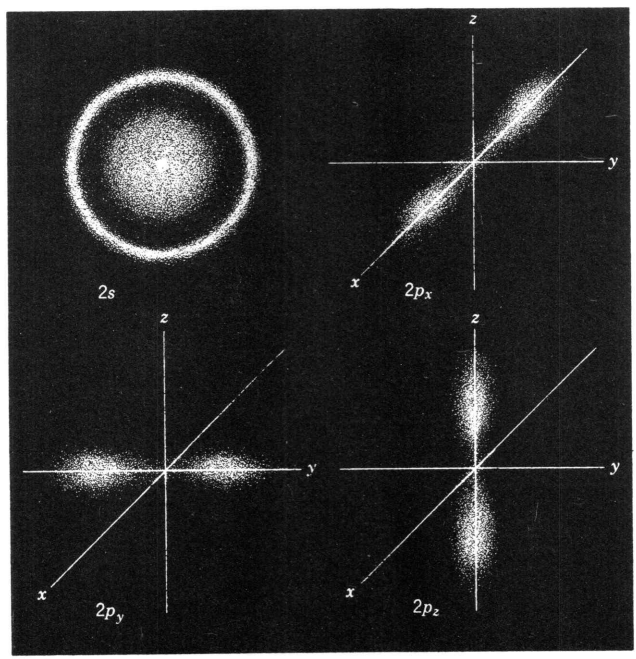


Fig. 7. Orbitales atómicos.

métrica. Deberían cumplirse consideraciones análogas en los hidruros del oxígeno, azufre y selenio. En la tabla 3, hemos indicado el ángulo H-X-H observado de los hidruros formados por estos seis átomos. Los miembros más pesados de estos dos grupos tienen los ángulos de enlace esperados; los miembros más ligeros no.

Los ángulos de enlace en el agua y el amoníaco son de 15 ° a 18° mayores de lo que esperaríamos. Inicialmente esta discrepancia fue explicada de una manera demasiado sencilla. En las moléculas H_2X y XH_3 la compartición de electrones entre los átomos X y de hidrógeno generalmente no es igual; el átomo X recibe más de lo que corresponde, de aquí que el átomo de hidrógeno tenga una carga ligeramente positiva.

Si estos átomos de hidrógeno están suficientemente cercanos dentro de una molécula, la fuerza de repulsión que actúa entre ellos tenderá a incrementar el ángulo del enlace H-X-H. De acuerdo con esto, para los átomos más pequeños —oxígeno y nitrógeno— el ángulo de enlace es excepcionalmente grande, pero para los átomos más grandes, es el esperado.

La estructura de los compuestos del carbono es más alarmante. El carbono se combinará con el hidrógeno, para formar metano, el cual tiene la fórmula CH_4. La estructura electrónica del átomo de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$, y, como esto significa que sólo hay dos electrones desapareados, resulta extraño encontrar al carbono unido a cuatro átomos de hidrógeno en lugar de dos. Con el boro se presenta una situación semejante. Un átomo de boro tiene la estructura $1s^2 2s^2 2p^1$ y sólo posee un electrón desapareado; sin embargo, son muy comunes los compuestos como el BF_3 y el BCl_3.

Una forma de salir de esta dificultad consiste en considerar que en la formación del enlace participa un átomo de carbono excitado. Supongamos que cada enlace que forma el átomo de carbono con el hidrógeno disminuye la energía en 3 ev. Entonces, si un átomo de carbono formara dos enlaces, la energía disminuiría en 6 ev. Ahora podemos crear en el carbono cuatro electrones desapareados mediante la siguiente ecuación:

$$C(1s^2 2s^2 2p^2) \rightarrow C(1s^2 2s^1 2p^3)$$

Esta "preparación" de un átomo de carbono costaría 4 ev, pero, ahora, el átomo de carbono puede formar cuatro enlaces y desprender 12 ev. Así, en este proceso total de formación de enlace habría una disminución en la energía de 8 ev, comparado con los 6 ev. para la formación directa de dos enlaces.

TABLA 3. Estructura de hidruros

Elemento	Hidruro	Angulo de enlace H-X-H	Elemento	Hidruro	Angulo de enlace H-X-H
O	H_2O	105°	N	NH_3	108°
S	H_2S	92°	P	PH_3	94°
Se	H_2Se	90°	As	AsH_3	90°

El cuadro anterior sólo resuelve parcialmente el problema. Si los enlaces en CH_4 implican un electrón *s* y tres electrones *p*, tres de los enlaces carbono-hidrógeno serían diferentes del enlace restante. En realidad, en el metano, los cuatro enlaces son los mismos con el ángulo de enlace H-C-H de 109°.

Hibridación. La respuesta final a este problema se obtiene a partir de una consideración de las propiedades ondulatorias del electrón. En dos estados diferentes indicados por ψ_1 y ψ_2, que interaccionan mutuamente, la función ondulatoria resultante está formada por una suma de ψ_1 y ψ_2. En el caso sencillo, en donde la resultante es $\psi_1 + \psi_2$, la distribución de la nube electrónica está dada por $(\psi_1 + \psi_2)^2$. Así, si se mezclan dos ondas electrónicas, la nube electrónica resultante no es simplemente la suma de las dos nubes electrónicas, v.gr., $\psi_1^2 + \psi_2^2$. La naturaleza ondulatoria del electrón hace posible la interferencia (ver págs. 52-53); así, para apreciar el resultado de la mezcla, debemos considerar mejor las funciones ondulatorias de los electrones que la distribución de la nube electrónica.

En la fig. 8, hemos esquematizado la función de onda 2*s* *(a)* y la función de onda 2*p* *(b)* junto con las distribuciones correspondientes de las nubes electrónicas. La curva de la fig. 8*c* representa la función ondulatoria que resulta de la superposición de las funciones de onda *s* y *p* junto con la distribución de la nube electrónica resultante. Nótese que la distribución de la nube electrónica para la función de onda combinada *sp* no puede derivarse por combinación de las nubes electrónicas para las funciones *s* y *p*; para obtener la distribución correcta debe tomarse en consideración la naturaleza ondulatoria de los electrones.

En el estado basal, el átomo de carbono puede describirse mediante una distribución de la nube electrónica originada a partir de dos funciones ondulatorias 1*s*, dos 2*s* y dos 2*p*. En forma semejante, el átomo de carbono excitado puede describirse por dos funciones ondulatorias 1*s*, una 2*s* y tres 2*p*. Ambos tienen un parecido aproximado a los estados que realmente existen en los átomos de carbono aislados. Usando la mecánica cuántica, podemos calcular la energía para estos estados y lo mismo la energía de cualquier estado, se encuentre o no en la naturaleza. Si queremos considerar un átomo de carbono en un estado imaginario correspondiente a dos funciones ondulatorias 1*s* más cuatro funciones ondulatorias nuevas, que consisten en una función $\frac{1}{4}s$ y $\frac{3}{4}p$, podemos estimar la estabilidad a partir de la mecánica, cuantica, encontrando que esta energía es aproximadamente 8 ev por encima del estado basal. Si los electrones de estos orbitales *hibridados* se unen a átomos de hidrógeno, todos los ángulos H-C-H en la molécula de CH_4 son de 109°.

Es costumbre describir muchos enlaces de los elementos del primer período en términos de orbitales hibridados. Dichos estados no se encuentran en átomos aislados, ya sean excitados o en el estado basal, pero podemos considerarlos como formados durante la aproximación de un átomo reaccionante. Son posibles varios tipos de hibridación; no todos los electrones de la capa más externa necesitan ocupar orbitales hibridados; algunos pueden existir en orbitales atómicos casi puros. Así, para un átomo de carbono, se pueden imaginar los siguientes tipos de orbitales:

a) Cada uno de los cuatro electrones en un orbital $\frac{1}{4}s\,\frac{3}{4}p$, hibridación sp^3.

b) Tres de los electrones en un orbital $\frac{1}{3}s\,\frac{2}{3}p$, hibridación sp^2; el cuarto electrón en un orbital p puro.

c) Dos de los electrones en un orbital $\frac{1}{2}s\,\frac{1}{2}p$, hibridación sp; los otros dos electrones en orbitales p formando ángulos rectos.

TABLA 4

Ondas	Símbolo	Angulo de enlace híbrido
$\frac{1}{4}s + \frac{3}{4}p$	(4) sp^3	109°
$\frac{1}{3}s + \frac{2}{3}p$; p	(3) sp^2; (1) p	120°
$\frac{1}{2}s + \frac{1}{2}p$; p	(2) sp; (2) p	180°

En la tabla 4 se indican las propiedades de cada uno de estos tipos de orbitales.

¿Por qué hay hibridación sp^3 en el metano? Para que el carbono se "prepare" para la formación de un compuesto con hibridación sp^3 se requieren 8 ev; para que se "prepare" para la formación de un enlace sin hibridación, requiere sólo 4 ev. Pero, por hibridación, tenemos una distribución de carga mejor dirigida que con las funciones p y s puras; por lo tanto, la nube electrónica está más concentrada, por hibridación, entre los dos núcleos y se forma un enlace más fuerte.

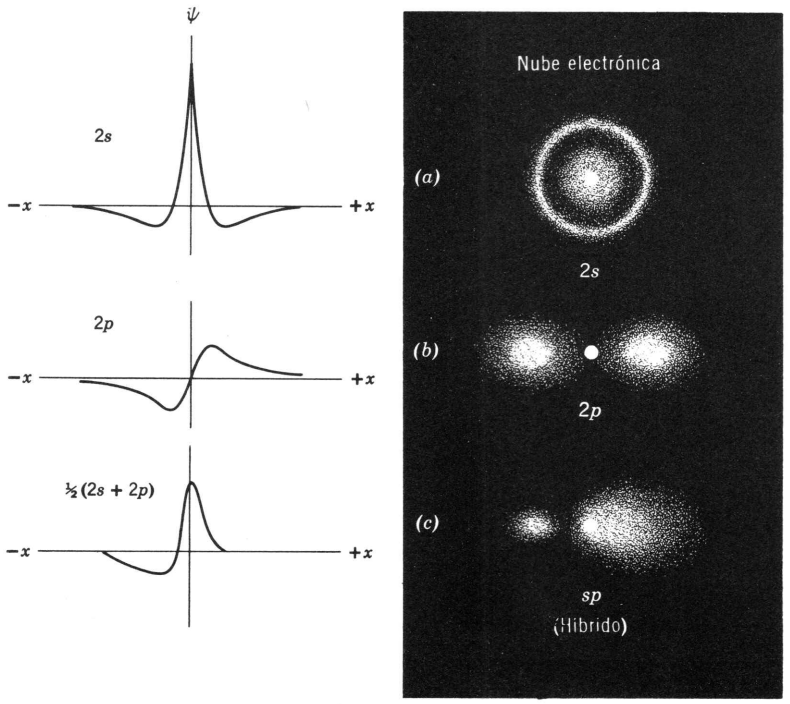


Fig. 8. Hibridación.

La energía adicional liberada por la formación de este enlace más fuerte, es suficiente para contrarrestar el requisito desfavorable de mayor cantidad de energía para la "preparación" del enlace.

En la fig. 9 hemos esquematizado la distribución de la carga para los enlaces hibridados que esperaríamos para el CH_4, el C_2H_4, y el C_2H_2. Los híbridos sp^3 son cuatro nubes electrónicas de forma ovoide, cada una de las cuales sale de un átomo de carbono, que se supone colocado en el centro de un tetraedro regular hipotético, dirigiéndose hacia sus vértices, donde están colocados los átomos de hidrógeno. Los híbridos sp^2 son tres nubes electrónicas de forma semejante a los híbridos sp^3, pero dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero hipotético que circunscribiera al átomo de carbono. En el etileno, C_2H_4, los dos átomos de carbono están unidos entre sí mediante un enlace sp^2. Sin embargo, debe recordarse, que hemos dejado un orbital *p* puro, no hibridado. Este se proyecta arriba y abajo del plano de los tres enlaces híbridos, y hay una superposición de la nube electrónica *p* sobre los dos átomos. Así, en el enlace entre dos átomos de carbono hay un total de cuatro electrones; esto corresponde a un enlace doble. En vista de las posiciones expuestas de estos enlaces *p*, esperaríamos que tales moléculas fueran sensibles al ataque químico.

El híbrido *sp*, tal como se encuentra en el acetileno, C_2H_2, está indicado en la fig. 9*c*. Además del híbrido *sp*, contribuyen al enlace dos enlaces *p* puros entre los dos átomos de carbono. Dos de los híbridos *sp* forman un enlace; los dos arreglos de orbitales *p* forman los dos enlaces de los cuales solamente *se muestra uno* en la fig. 9*c*. Esto ocasiona la participación de seis electrones en este enlace, lo que, efectivamente, es un triple enlace. Una vez más, los electrones *p* están expuestos y se esperaría que compuestos como éstos fueran químicamente reactivos. Las descripciones de enlace en términos de hibridación son aplicables a moléculas que contienen átomos que no sean carbono. Así, por el enlace químico, suponemos que los enlaces dobles son, en todas las moléculas, semejantes al doble enlace del etileno, y los enlaces triples son semejantes al triple enlace del acetileno.

Los resultados de la hibridación proporcionan una respuesta parcial al origen de los ángulos de enlace del NH_3 y el H_2O, siendo el ángulo obtenido el resultado neto de dos factores opuestos. Así, para el NH_3, tenemos un par de electrones no compartidos, que tienden a permanecer en un estado *s*, ya que, al hacerlo, tienen la energía mínima en aquellos enlaces híbridos que están fuertemente dirigidos. Como en el NH_3 hay tres enlaces y un par no compartidos, los electrones enlazantes ganan, y el ángulo resultante es muy cercano al del tetraedro. En el H_2O hay dos pares no compartidos y dos electrones enlazantes; por lo que esperamos que el ángulo H-O-H sea más pequeño que el ángulo H-N-H; los datos de la tabla 3 confirman estas conclusiones.

La promoción y la hibridación intervienen tanto en los elementos más pesados como en los ligeros. En realidad, no es necesario invocar ninguna de ellas, para explicar los ángulos de enlace en compuestos, tales como el H_2S, pero la promoción y la hibridación proporcionan el razonamiento más sencillo sobre el enlace en com-

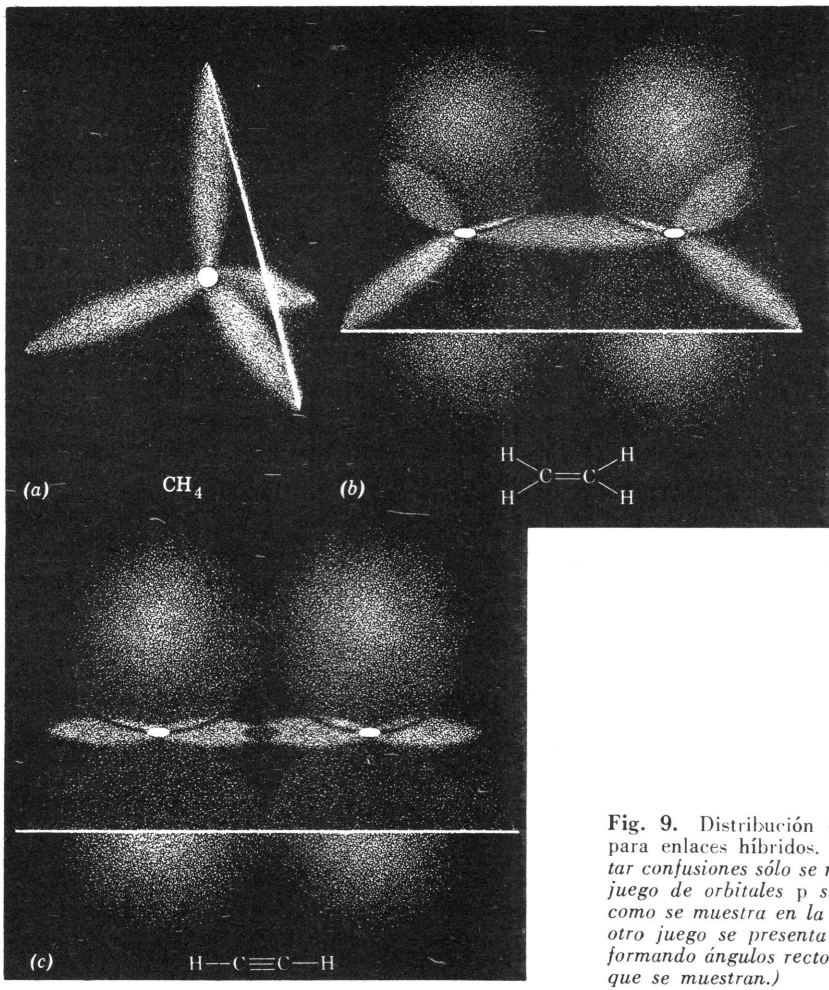
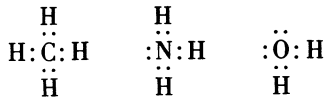


Fig. 9. Distribución electrónica para enlaces híbridos. *(Para evitar confusiones sólo se muestra un juego de orbitales* p *superpuesto como se muestra en la fig. 9c. El otro juego se presenta realmente formando ángulos rectos como los que se muestran.)*

puestos tales como el SCL_4 y los compuestos de los gases raros recientemente descubiertos, como el XeF_4. Trataremos este aspecto del enlace con más detalle en el siguiente capítulo.

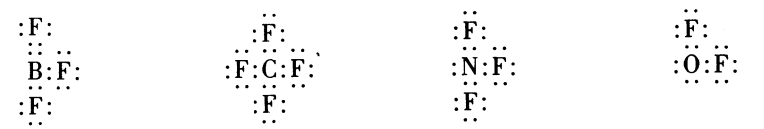
REGLA DEL OCTETO

En la exposición del metano, el amoníaco y el agua, señalamos que el carbono forma cuatro enlaces, el nitrógeno tres, y el oxígeno dos con el hidrógeno. No todos los electrones de la capa más externa necesitan participar en el enlace. En el metano, no hay electrones no compartidos, pero en el amoníaco, hay dos electrones no compartidos, y en el agua cuatro electrones no compartidos. A continuación se indican estas estructuras:



Excepto para el hidrógeno, los pares de electrones que el átomo tenía originalmente, más aquellos compartidos en el enlace, suman ocho. Es casi como si en estos átomos hubiera ocho ranuras que pudieran acomodar electrones; la distribución más estable corresponde a aquellas ranuras que están llenándose, si es necesario, por electrones provenientes de otros átomos. Así, parece que un átomo con la distribución electrónica de un gas raro es especialmente estable. Esta *regla del octeto* puede enunciarse como sigue: *En todos los compuestos, los átomos* † *tienden a completar un octeto en la capa más externa.*

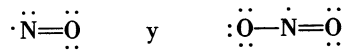
Consideremos ahora la estructura de los compuestos formados por los elementos del segundo período con el flúor. Las estructuras de Lewis para éstos son:



$\angle FBF = 120°$ $\angle FCF = 109°$ $\angle FNF = 106°$ $\angle FOF = 100°$

Si para un átomo, la compartición de electrones produce el mismo efecto que ganarlos totalmente, todos los átomos en los compuestos anteriores, incluyendo al flúor, tienen la estructura electrónica de gas raro.

La regla del octeto supone implícitamente que todas las moléculas contienen un número par de electrones. Esto es cierto para la mayoría de los compuestos formados por los primeros diez elementos, pero hay excepciones, como el NO y NO_2, pues ambos compuestos contienen un número impar de electrones. Las estructuras de Lewis se escriben de manera que se aproximen en todo lo posible a la estructura del gas raro. De acuerdo con esto, escribimos las estructuras de Lewis ‡ para el NO y el NO_2 como sigue:



Nótese que las estructuras de las moléculas con electrones impares contienen siete y ocho electrones alrededor de uno de los átomos en la molécula.

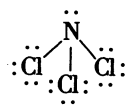
A pesar de su utilidad para describir los compuestos formados por los elementos de la tabla periódica, la regla del octeto no deberá tomarse con demasiada rigidez. Es una regla útil, pero ocho no es un número mágico. Existen muchos compuestos en que se viola la regla del octeto; esto es particularmente cierto con los elemen-

† El hidrógeno es un caso especial. Para este átomo el gas raro más próximo es el helio: por lo que la regla del octeto se convierte en la regla del dueto para el hidrógeno.

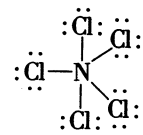
‡ La resonancia, que se explica en la siguiente sección es un factor importante en estos compuestos.

tos en que $n = 3$ y $n = 4$. Por lo tanto, al tratar con una estructura desconocida, es una hipótesis razonablemente buena el que tendrá octetos completos, pero no debe uno sorprenderse si no se alcanza tal distribución. La regla del octeto está asociada al hecho de que en el período en que $n = 2$ tenemos un orbital *s* y tres orbitales *p*. El máximo enlace se alcanzaría cuando todos estos orbitales tuvieran completa su cuota de ocho electrones. Se formarían más enlaces si pusiéramos más de ocho electrones alrededor de un átomo en un compuesto, pero esto implicaría la colocación de electrones en la siguiente capa, la cual está más alejada del núcleo, por lo que esto sería improbable. Por otra parte, los elementos en que $n = 3$ tienen orbitales *s*, *p* y *d* en la misma capa. Por lo tanto, no debería sorprendernos encontrar ocasionalmente en estos átomos cinco o más enlaces.

Tomemos un ejemplo concreto. El nitrógeno ($n = 2$) forma el cloruro, NCl_3 con la estructura



Pero *no existen moléculas* como el NCl_5 Esto está de acuerdo con la utilidad de la regla del octeto para estos elementos. Si existiera el compuesto NCl_5 probablemente tendría la estructura



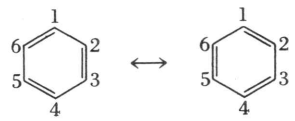
en la cual el átomo de nitrógeno estaría rodeado por cinco pares de electrones en infracción de la regla del octeto. El fósforo se encuentra en la misma familia de la tabla periódica que el nitrógeno, pero es un elemento en que $n = 3$. Tanto el PCl_3 como el PCl_5 son compuestos conocidos: el PCl_3, como el NCl_3, tienen una estructura consecuente con la regla del octeto; el PCl_5, como el hipotético NCl_5, tiene una estructura incompatible con la regla del octeto. Probablemente, en el PCl_5 participan en el enlace los niveles $3d$ (ver pág. 153).

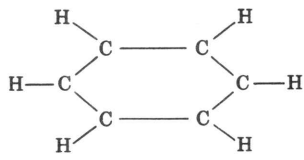
RESONANCIA

En el benceno, C_6H_6, los átomos de carbono están ligados entre sí formando un anillo en el cual cada átomo de carbono está unido a uno de hidrógeno. La distribución geométrica se representa en la fig. 10*a*. Si tenemos hibridación sp^2, los seis carbonos y los seis átomos de hidrógeno deben estar en un mismo plano. La fig. 10*a* representa los enlaces híbridos sp^2. Sin embargo, además de éstos, hay orbitales *p* que están por encima y por debajo del plano del anillo y se describen

por la distribución de la nube electrónica ilustrada en la fig. 10*b*. Así, tenemos un emparedado o sandwich, en el que los átomos de carbono y los enlaces sp^2, constituyen la carne, y el pan es la nube electrónica de los electrones p superpuestos.

¿Cómo describimos esta molécula usando la notación convencional de enlace? Cada átomo de carbono contribuye con la mitad de un par electrónico (además de aquellos que están en el híbrido sp^2) al enlace que lo liga a otros átomos de carbono. Esto quiere decir que, en promedio, hay tres electrones asociados con cada enlace entre los átomos de carbono. Podemos indicar la estructura como sigue:





(a) Enlace sp^2

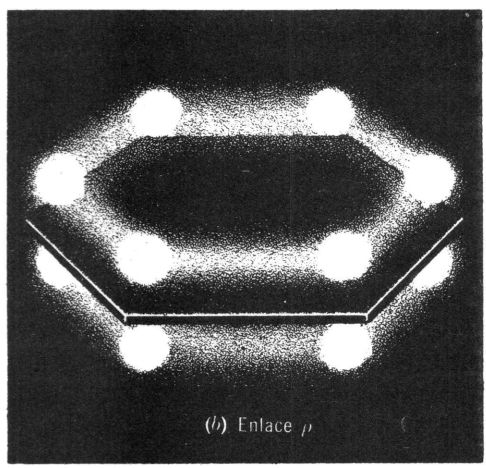
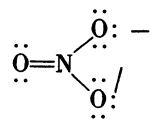


Fig. 10. Benceno

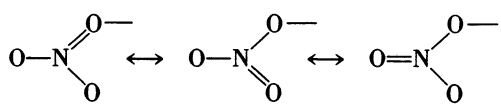
en donde la flecha de dos puntas indica que la estructura real es una superposición de las dos estructuras indicadas: la mitad de cada una. En principio, podríamos preparar benceno que contuviera varios isótopos de carbono para que cada una de las seis posiciones quedase "marcada". *Pero un recipiente con benceno no tendría la mitad de los átomos de carbono 1-6 con enlaces dobles y la mitad de los átomos de carbono 1-6 con enlaces sencillos; todos los enlaces carbono-carbono serían intermedios entre un enlace sencillo y uno doble.* Esta forma de dibujar una estructura de resonancia es necesaria sólo porque somos demasiado perezosos para indicar la distribución de la nube electrónica que representa a los enlaces con más exactitud. Cada estructura representada por la notación de raya y punto, es decir, cada *estructura de Lewis*, es considerada una *forma contribuyente* a la estructura verdadera a la cual se llama un *híbrido de resonancia*. De la representación convencional del enlace se deduce que debe ocurrir un fenómeno parecido a la resonancia. No hay nada acerca de la posición 1-6 que sea energéticamente diferente de la posición 1-2, por lo que el electrón pasa tanto tiempo en ambas posiciones.

Para la estructura BF_3, que se representó anteriormente, se aplican consideraciones semejantes. En realidad, todos los enlaces B—F en el BF_3, deben ser iguales. La verdadera estructura de BF_3 es una superposición de tres estructuras como las representadas anteriormente, cada una de las cuales tiene un enlace doble en una diferente posición B—F. También puede contribuir una estructura con tres enlaces sencillos B—F.

Debe reconocerse que las estructuras indicadas por la notación de guiones y puntos sólo se aproximan a la verdad. En un átomo unido a uno o más átomos diferentes, los electrones pertenecen a toda la molécula. Algunas veces es doblemente probable que encontremos los electrones en un enlace y no en otro, y entonces tenemos un doble enlace. En el etileno, por ejemplo, es razonable esperar que la posición entre los dos átomos de carbono esté favorecida decididamente con respecto a una posición entre un átomo de carbono y uno de hidrógeno para los mismos electrones, ya que el medio que los rodea es diferente. Por otra parte, para el ion poliatómico nitrato, a menudo se escribe la estructura de octeto como



en donde el signo menos indica que hay un electrón extra en la molécula. En este caso no hay ninguna razón por la cual fuera doblemente probable encontrar un electrón en un *determinado* enlace N—O verdaderamente, la probabilidad de encontrar un electrón en cualquiera de los enlaces N—O es la misma. Sería más apegado a la verdad decir que la probabilidad de encontrar dos electrones en cualquier enlace N—O es 1.33 veces mayor que la probabilidad de encontrar dos electrones en un enlace N—H. Para indicar esto mostraremos las estructuras como



En conclusión, nuevamente hacemos resaltar que, si describimos una estructura molecular mediante la contribución de varias formas de resonancia, *no queremos decir que un vaso de precipitado lleno de estas moléculas, contenga varias formas diferentes. Una molécula dada debe poseer una sola estructura, de lo contrario, estaríamos tratando con más de un tipo de moléculas.*

POLARIDAD DE LOS ENLACES

Enlace iónico contra enlace covalente. Se espera la formación de enlaces iónicos para los compuestos formados entre un elemento del lado izquierdo de la tabla periódica y otro del lado derecho. Pero las moléculas como H_2, en donde los átomos

son iguales, se describen mejor con el enlace de pares compartidos. Para todas las moléculas diatómicas de un elemento, este par es compartido igualmente por los dos átomos, pero, cuando éstos son diferentes, puede no ser cierta la repartición. Sin duda el LiF forma un enlace iónico; probablemente, el BaF_2 también forma un enlace iónico; pero un compuesto como el OF_2 con átomos parecidos, probablemente formará un enlace covalente. ¿Qué sucede en casos intermedios, como el BF_3 y el CF_4? Seguramente estas moléculas no se mantienen unidas por enlaces iónicos; por otra parte, parecería que, si se formara un enlace de par compartido, el par no estaría igualmente compartido. Así, si consideramos los fluoruros formados por los elementos del segundo período de la tabla periódica, el enlace debe cambiar gradualmente a partir del iónico para el LiF hasta el covalente para F_2. Para una descripción completa del enlace, por lo tanto, necesitamos algún criterio para determinar qué enlaces son iónicos y cuáles son covalentes. También necesitamos un criterio para determinar en qué casos una descripción totalmente covalente o una descripción totalmente iónica son incompletas. El criterio necesario nos lo proporciona el concepto de la electronegatividad.

Electronegatividad. Examinemos el enlace formado entre los dos átomos A y B que se representa a continuación:

$$A : B$$

¿Es éste un enlace perfectamente covalente, con el par de electrones indicado, compartido igualmente entre los átomos A y B? Consideremos primero en esta pregunta la posibilidad de enlaces iónicos tales como

$$\overset{+}{A} : \overset{-}{B} \qquad \Delta E = I_z A + E_a B$$

y

$$\overset{-}{A} : \overset{+}{B} \qquad \Delta E = I_z B + E_a A$$

Para crear el primero de éstos, debemos ionizar el átomo A y colocar el electrón en el átomo B; este proceso requiere la energía $I_z A + E_a B$, en donde $I_z A$ es la energía de ionización de A y $E_a B$ es la electroafinidad de B. (Recuerde que E_a generalmente es negativa.) El proceso inverso requiere una cantidad semejante de energía. Si las energías involucradas son exactamente las mismas, entonces ni A ni B adquieren un exceso del par compartido. Así, la condición para un perfecto enlace covalente es que

$$(I_z A + E_a B) = (I_z B + E_a A)$$

Mediante trasposición, esta condición se convierte en

$$(I_z A - E_a A) - (I_z B - E_a B) = 0$$

Si una de las cantidades dentro del paréntesis es apreciablemente más grande que la otra, una de las dos estructuras, A^+B^- o A^-B^+, es la más estable. Igualmente,

si la diferencia entre la energía de ionización y la electroafinidad de A es mayor que una diferencia semejante para B, el átomo A tiene una "atracción" más fuerte para el par compartido en el enlace A—B. Esta diferencia dividida entre 5.6 † se indica mediante X y se denomina la *electronegatividad*. O sea,

$$X_A = \frac{I_z A - E_a A}{5.6} \quad \text{y} \quad X_B = \frac{I_z B - E_a B}{5.6}$$

Sobre tal base, si $X_B > X_A$, entonces el enlace A—B puede representarse por A^+B^-; y, si $X_B < X_A$, entonces el enlace se puede representar por A^-B^+.

Apliquemos este concepto de electronegatividad a un ejemplo específico. Consideremos el compuesto HCl, que se mantiene unido por un enlace covalente sencillo entre los átomos de hidrógeno y cloro. El átomo de cloro tiene un elevado potencial de ionización y una gran afinidad electrónica (ver tabla 4, pág. 76). Por ambas razones, esperamos que el átomo de cloro tome más de la mitad de los electrones de enlace que le corresponde. Por supuesto, éste es el resultado obtenido cuando consideramos las electronegatividades como sigue:

$$X_H = \frac{13.6 - (-0.7)}{5.6} = 2.5$$

$$X_{Cl} = \frac{13.0 - (-3.6)}{5.6} = 3.0$$

Así, la electronegatividad del cloro, como es de esperarse, es mayor que la del hidrógeno; de aquí que podemos representar este compuesto por $H^+ : Cl^-$, en donde el $+$ y el $-$, que están como exponentes de los símbolos, no quieren decir que el enlace sea iónico, sino que el extremo cloro de la molécula tiene un exceso de carga negativa; es decir, que el enlace es *polar*.

Podemos demostrar que el HCl es polar mediante experimentos sencillos que implican la ley de Coulomb. La fuerza que actúa entre los dos puntos cargados está dada por la ecuación

$$F = \frac{Qq}{Kr^2}$$

en donde Q y q representan la magnitud y el signo de las dos cargas y K es la *constante dieléctrica*. Supongamos que estas dos cargas son separadas dentro de un líquido polar tal como el HCl; entonces tenemos la situación ilustrada en la figura 11. Las moléculas de HCl se orientan con los extremos positivos dirigidos hacia Q y los extremos negativos dirigidos hacia q; por lo tanto, las dos cargas están parcialmente neutralizadas por el líquido polar, y la fuerza entre ellas está reducida. En la ecuación de Coulomb, esta reducción de la fuerza se manifiesta como un incremento en la constante dieléctrica K. Así, para un medio dado, K es una medida de la polaridad de las moléculas que constituyen el medio. La validez del concepto de electronegatividad ha sido demostrado con experimentos de este tipo.

† Este número fue escogido como un factor de escala, para lograr la resonancia con una escala de electronegatividades basada en un análisis diferente. (Ver tabla 5.)

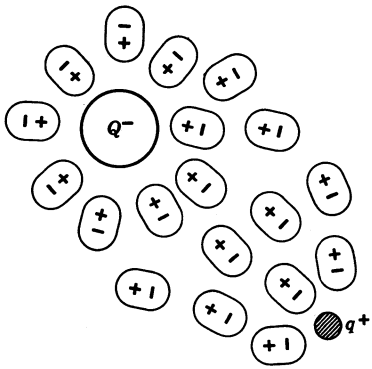


Fig. 11. Orientación dipolar.

Se puede predecir la variación de la electronegatividad en la tabla periódica. Para los metales alcalinos que tienen potenciales de ionización bajos y afinidades electrónicas bajas, la electronegatividad es baja. Cuando aumenta el peso atómico en un determinado período, suceden dos cosas. Hay un incremento en la carga nuclear efectiva y una disminución en el tamaño atómico. Tanto el menor tamaño como la mayor carga efectiva aumentan la tendencia de estos átomos para atraer electrones; de aquí que aumente la electronegatividad. Con el peso atómico creciente en una familia dada, la carga nuclear cambia poco, pero el tamaño del átomo aumenta. Juzgando desde el punto de vista de la energía de ionización y la afinidad electrónica (ver tabla 4, pág. 76), dentro de una determinada familia, la electronegatividad disminuye con el aumento en el peso atómico.

El concepto de electronegatividad es útil para la sistematización de la química. Las electronegatividades de los átomos pueden estimarse de diferentes maneras. Los valores varían poco, dependiendo de cómo son determinados, pero todos son razonablemente concordantes. En la tabla 5 están algunos valores recopilados por Pauling.

TABLA 5. Electronegatividades de los átomos

Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.6 1.7	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.3	1.6 1.7	1.8	2.1	2.4
Cs	Ba		↑			
0.7	0.9		V→Ga			
		H 2.1				

DISTANCIAS DE ENLACE Y ENERGIAS DE ENLACE

Distancia de enlace. Se llama así a la distancia entre los centros de los dos núcleos conectados por un enlace. Examinamos una reacción sencilla y veamos qué predicciones podemos hacer acerca de las distancias de enlace. Consideremos la reacción

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

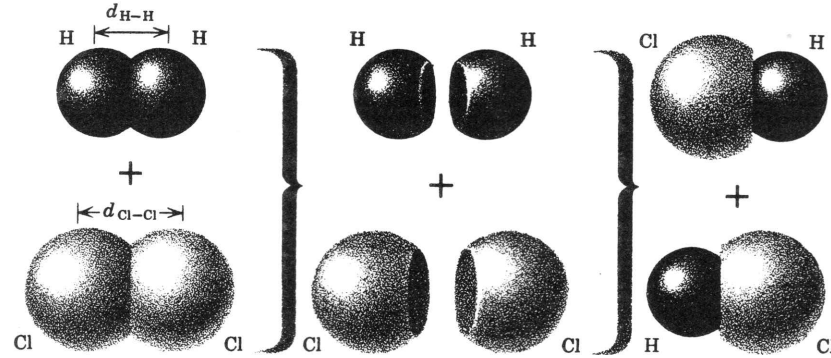


Fig. 12. $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ (en forma ideal).

Esquemáticamente, podemos representar esto como en la fig. 12. Si cortamos cada una de las moléculas reaccionantes perpendicularmente al eje que une los dos núcleos, cada uno de los "átomos" resultantes obtendría un electrón. Ahora supongamos que ponemos juntos un "átomo" de cloro y un "átomo" de hidrógeno. Esperamos que la distancia de enlace de molécula resultante sea igual a $\frac{1}{2}d_{H-H} + \frac{1}{2}d_{Cl-Cl}$, en donde d_{H-H} y d_{Cl-Cl} son las distancias de enlace en H_2 y Cl_2, respectivamente. El proceso que acabamos de describir es una versión muy simplificada de la formación de un enlace que no toma en cuenta cambios en la distribución electrónica alrededor de los dos átomos. Esta situación artificial proporciona un enlace de par compartido, en el cual la distancia de enlace es la suma de los radios efectivos de los átomos componentes.

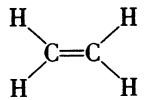
Ante la simplicidad de la descripción anterior, resulta sorprendente que sea efectiva. En la tabla 6, tenemos una lista de los radios observados para los átomos de carbono y halógeno. Se ha supuesto que cada radio es la mitad de la distancia de enlace entre los átomos en la forma elemental común. También tenemos en la tabla 6 una lista de los compuestos formados por el enlace del halógeno con los átomos de carbono. Los enlaces formados en estos compuestos son todos sencillos; de aquí que sería posible calcular las distancias de enlace a partir de los radios covalentes encontrados para los elementos. En las dos últimas columnas de la tabla 6, tenemos una lista de la distancia C-X lograda por la observación y los valores obtenidos por cálculo. La concordancia es satisfactoria, con excepción del

TABLA 6. Distancias de enlace

Elemento	Radio observado (Å)	Compuesto	Distancia C-X (Å) Cal.	Observ.
Diamante	0.77	—	—	—
I_2 gas	1.33	CI_4	2.10	2.10
Br_2 gas	1.14	CBr_4	1.91	1.94
Cl_2 gas	0.99	CCl_4	1.76	1.77
F_2 gas	0.73	CF_4	1.50	1.36

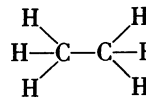
tetrafluoruro de carbono. Así, al tratar de enlaces covalentes *sencillos*, es casi correcto decir que el radio efectivo del átomo, en su estado elemental, es el radio efectivo del enlace en cualquier compuesto covalente.

Las distancias de enlace en compuestos con dobles enlaces no pueden describirse por el mismo método. Por ejemplo, la distancia carbono-carbono en una molécula de etileno es más pequeña que la que se encuentra en una molécula de etano; esto es:



$d_{C=C} = 1.33$ Å

y



$d_{C-C} = 1.54$ Å

En general, la distancia del doble enlace es más pequeña que la del enlace sencillo.

Para las moléculas con varias estructuras en resonancia se puede predecir el resultado. Para el benceno, podríamos adivinar que *todas* las distancias carbono-carbono serían intermedias entre el enlace sencillo y el doble; y así ocurre, pues son de 1.39 Å. Por lo tanto, la distancia de enlace observada indica si la resonancia es importante en la consideración de una estructura dada.

Encontramos en la tabla 6 que las longitudes de enlace calculadas están de acuerdo con los resultados experimentales, a excepción del caso del CF_4. Tales discrepancias se presentan siempre que tenemos un enlace fuertemente polar. La diferencia de electronegatividad entre el carbono y los halógenos disminuye al aumentar el peso atómico del halógeno. Para el enlace carbono-flúor, esta diferencia es tan grande, que estamos tratando con un enlace que es tanto iónico como covalente. En tales casos, no es sorprendente que la aproximación sencilla no sea aplicable. Siempre que esto ocurre, la distancia de enlace es más corta que la pronosticada y la fuerza del enlace es un poco más grande que la predicha.

Energías de enlace. Son las energías promedio requeridas para separar los átomos componentes de un enlace covalente. La energía de enlace para el hidrógeno es la precisa para la reacción $H_2 \rightarrow 2H$; la energía del enlace C—H es un cuarto de la necesaria para la reacción $CH_4 \rightarrow C + 4H$. Utilicemos la imagen sencilla indicada en la fig. 12 para estimar las energías de enlace. Supongamos que la fig. 12 representa la formación de un enlace entre el hidrógeno y el yodo. La energía del enlace H—H depende de la posición de los dos electrones con respecto a los dos núcleos. Si tenemos un par compartido perfecto, el medio electrónico para el electrón de enlace del átomo de hidrógeno en el H_2 sería el mismo que en el HI. Así, la contribución del átomo de hidrógeno a la energía de enlace sería la mitad de la encontrada para el enlace H—H. Argumentos semejantes se aplicarían

para el átomo de yodo en el HI. Luego parece razonable (aunque simplificado) suponer que la energía de enlace de la molécula HI estará dada por la fórmula

$$E_{HI} = \tfrac{1}{2}E_{I-I} + \tfrac{1}{2}E_{H-H}$$

Las energías de enlace de los elementos son bastante conocidas: la del enlace H—H es 104 kcal; la del enlace I—I es aproximadamente 36 kcal. (Las energías de enlace en kcal se refieren a la energía requerida para romper un mol de enlaces; las energías de enlace en *ev* se refieren a la energía requerida para romper un solo enlace.) Así, la energía de enlace de la molécula HI es

$$E_{HI} = \tfrac{1}{2}(104) + \tfrac{1}{2}(36) = 70\,\text{kcal}$$

El valor observado es 71 kcal.

En los cálculos anteriores, elegimos adrede, haciendo trampas. Escogimos la molécula HI porque la diferencia entre la electronegatividad del hidrógeno y el yodo es pequeña. Si efectuamos una serie de cálculos semejantes para la molécula MCl, encontramos que la energía calculada es 81 kcal, mientras que la energía de enlace observada es 103 kcal. Esta discrepancia puede atribuirse a la polaridad del enlace HCl.

¿Cómo podemos aplicar estos conceptos a un enlace covalente *polar?* Efectuaremos un proceso imaginario en el que primero formamos una molécula de HCl con una compartición perfecta. La energía de tal enlace sería 81 Kcal, de acuerdo con los cálculos anteriores. Pero no formamos un enlace con una compartición perfecta; los electrones se redistribuyen y el átomo de cloro obtiene más de lo que le corresponde. Esta redistribución se produce sólo porque provoca un abatimiento de la energía para formar un enlace más fuerte. Cuanto mayor sea la desigualdad del par de electrones compartidos, mayor será la fuerza del enlace; de aquí que la energía del mismo esté dada por la ecuación:

$$E_{A-B} = \tfrac{1}{2}E_{A-A} + \tfrac{1}{2}E_{B-B} + \Delta_{A-B}$$

en donde E_{A-A} y E_{B-B} son las energías de enlace, en kilocalorías, de los átomos constituyentes A—B y Δ_{A-B} es la energía extra, en kilocalorías, debida a la desigualdad de compartición.

Siempre que hay una desigualdad de compartición aumenta la energía de enlace, de aquí que el término Δ_{A-B} siempre debe ser positivo. Esto significa que Δ_{A-B} sólo depende de la desigualdad de la compartición, no de la dirección en la que se ha desplazado el par electrónico. Ya que $X_A - X_B$ es una medida de la desigualdad de la compartición, parece razonable suponer que Δ_{A-B} está relacionada con la magnitud de esta diferencia. Pauling ha sugerido que la relación es:

$$\Delta_{A-B} = 23(X_A - X_B)^2\,\text{kcal}$$

Si usamos la ecuación de la energía de enlace y calculamos la referida para una molécula HCl obtenemos 19 kcal extra por la compartición desigual. Esto hace que la energía de enlace calculada para el HCl sea 100 kcal, que está bastante cerca del valor de 103 kcal determinado experimentalmente.

En la tabla 7, tenemos una lista de los valores para las energías de enlace *sencillo* y distancias de enlace de los elementos más comunes, junto con varios valores de energía de enlace y distancias de enlace observados en compuestos. A menudo usaremos esta tabla en nuestras enunciaciones posteriores sobre la química de los elementos.

Antes de concluir esta sección, son necesarias unas cuantas palabras de advertencia. En primer lugar, que todos los enunciados expresados con relación a las energías de enlace y distancias de enlace, se apliquen a compuestos con enlaces sencillos. Para compuestos con enlaces múltiples, los cálculos de la energía de enlace son más complicados. Para compuestos como el benceno, la resonancia es importante, y encontramos longitudes de enlace más pequeñas y energías de enlace más grandes que las predichas. Aun bajo condiciones ideales, debe tenerse en cuenta que estos cálculos son aproximados. Siempre esperamos una diferencia de 1 ó 2 por ciento entre los valores calculados y los observados; si la estructura no es bien conocida, el error puede ser más grande.

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE ESTRUCTURAS

La prueba final de las generalizaciones acerca de la estructura de varias moléculas es, por supuesto, la concordancia con los resultados experimentales. Las medidas de los ángulos y distancia de enlace pueden realizarse por diferentes métodos. Los estudios de los espectros de las moléculas proporcionan información, no sólo acerca de la estructura electrónica de la molécula, sino también respecto

TABLA 7. Energías de enlace y distancias de enlace

Enlace	Energía de enlace (kcal)	Radio de enlace (Å)	Enlace	Energía de enlace (kcal)	Distancia de enlace (Å)
F—F	37	0.73	C—F	105	1.42
Cl—Cl	58	0.99	N—Cl	48	1.77
Br—Br	46	1.14	C—Br	66	1.94
I—I	36	1.33	I—Cl	50	2.32
H—H	104	0.37	C—H	99	1.05
C—C	83	0.77	S—Cl	60	2.00
O—O	33	0.74	H—O	111	1.38
N—N	38	0.74	N—H	93	1.01
S—S	51	1.04	C—Cl	78	1.77
Si—Si	42	1.16	Si—I	51	2.43
P—P	51	1.10	P—Br	65	2.23

de su distribución geométrica en el espacio. Dicha información también la proporcionan los estudios de la difracción electrónica en los gases y la difracción de rayos X en los sólidos (la difracción de rayos X por los sólidos se trata en el capítulo 8). En los últimos años, el uso de la espectroscopía de ondas de radio ha proporcionado un método diferente y ha ampliado considerablemente nuestro conocimiento de la estructura de las moléculas. No se puede apreciar la importancia de estos temas dentro de una corta exposición elemental. Por lo tanto, aceptemos simplemente los resultados de dichas técnicas en la forma de determinadas estructuras cristalinas y moleculares.

NUMERO DE OXIDACION

Uno de los problemas que más preocupan al estudiante, cuando toma un curso de química, es: ¿Qué es lo que constituye una fórmula razonable para un compuesto? Por ejemplo, podría saberse que el aluminio y el ácido clorhídrico reaccionan para formar hidrógeno y un cloruro de aluminio. Si esto es todo lo que se sabe, ¿hay alguna manera razonable de adivinar la fórmula para este cloruro de aluminio? Afortunadamente, existen reglas relativamente sencillas, que ayudarán a resolver este tipo de problemas, pero éstas no son ciento por ciento efectivas y, en ocasiones, nos desviarán del camino recto.

Compuestos iónicos. No es una tarea difícil hallar las fórmulas para compuestos puramente iónicos. Consideremos NaCl, CaF_2, Na_2O, BaO y LaF_3. En cada compuesto, tanto los cationes como los aniones han alcanzado la estructura electrónica de un gas raro mediante la ganancia o pérdida de los electrones. Lo que es más, cuando tomamos en cuenta las cargas sobre los cationes y los aniones, encontramos que el compuesto no tiene carga residual. Los compuestos iónicos presentan pocos problemas, siempre que restrinjamos nuestro examen a los compuestos formados por los elementos que están en los primeros tres períodos de la tabla periódica.

Compuestos covalentes y compuestos iónicos. Sería muy útil si tuviéramos algún medio de trasladar la simplicidad de los compuestos iónicos a los compuestos covalentes. Un método para aproximarse al ideal lo tenemos en el concepto del *número de oxidación*. Este nombre, algo engorroso, es utilizado porque esta cantidad, aunque semejante a la carga de los compuestos iónicos, es una carga a la que se llega *formalmente* para simplificar la labor del equilibrio químico. Si los dos átomos de un enlace tienen electronegatividades diferentes, el par de electrones el enlace por la mitad y asignamos un electrón a cada uno de los átomos; si los átomos de un enlace tienen electronegatividades diferentes, el par de electrones compartido se asigna al átomo más electronegativo; las cargas formales que resultan sobre los átomos son sus *números de oxidación*. En la mayoría de los casos estas cargas no son reales. Una vez que hemos determinado el número de oxidación para cada átomo que hay en el compuesto, podemos tratar a éste como si fuera

únicamente iónico. Sin embargo, todavía hay dificultades; el método formal antes bosquejado proporciona a menudo números de oxidación que, si fueran cargas reales, no corresponderían a una estructura electrónica de gas raro. Esto es incómodo, aunque no altera la utilidad del concepto. Más importante es la dificultad de que, para especificar exactamente el número de oxidación, deberíamos conocer la estructura de la molécula. Si esto fuera siempre cierto, el concepto del número de oxidación sólo sería útil para aquellos estudiantes que no lo necesitan, esto es, los que están totalmente familiarizados con la estructura de los compuestos inorgánicos. Debemos, por tanto, desarrollar un grupo de reglas sencillas que limite los números de oxidación que podemos asignar a un determinado elemento. Estas se exponen a continuación.

Reglas del número de oxidación:

1. *Flúor.* El flúor es el elemento más electronegativo y siempre tiene el número de oxidación -1, excepto cuando se une consigo mismo. Entonces, el número de oxidación es cero.
2. *Oxígeno.* El oxígeno, después del flúor, es el elemento más electronegativo y, por lo tanto, tiene el número de oxidación -2, excepto cuando está unido al flúor o consigo mismo.
3. Para los grupos I y II de la tabla periódica † el número de oxidación en los compuestos es el número de grupo $+1$ y $+2$, respectivamente. (Esta regla también es cierta para los elementos del grupo IIIB, pero no se cumple para los elementos del grupo III con $n \geq 4$.)
4. El número de oxidación de un elemento siempre está entre N y $N - 8$, en donde N corresponde al número de grupo del elemento en la tabla periódica. De estos valores posibles, los más probables son los más altos y los más bajos.
5. La suma de las cargas aparentes, es decir, los números de oxidación, son igual a la carga de la molécula o ion; para un ion, éste será una carga más o menos; si es una molécula neutra, ésta será cero.

Para apreciar la utilidad de estas reglas, apliquémoslas en varios ejemplos:

¿Cuál es la fórmula para un compuesto formado por el litio y el oxígeno? De acuerdo con las reglas 2 y 3, los números de oxidación del litio y el oxígeno en un compuesto son $+1$ y -2, respectivamente. Para tener un compuesto neutro, la fórmula tendrá que ser Li_2O.

¿Cuál es la fórmula de un compuesto neutro de aluminio y cloro? El aluminio, que está en el grupo III y n, es menor que 4; deberá tener un número de oxidación de $+3$. El cloro deberá tener un número de oxidación negativo, y el único permitido (regla 4) es -1. Así, la fórmula es $AlCl_3$.

¿Cuál es la fórmula de un compuesto de aluminio y carbono? De nuevo el aluminio tendrá un número de oxidación de $+3$; el corbono deberá tener un número de oxidación negativo. De acuerdo con la regla 4, éste sería -4, -3, -2 ó -1. El más probable de todos es -4, y, en este caso, la fórmula para el compuesto es Al_4C_3.

† Las designaciones de los grupos aparecen en la última página y la cubierta posterior. Obsérvese que hay algunos elementos designados solamente por un número romano, y otros por el número romano seguido de una letra. En muchos textos se usan designaciones diferentes.

¿Cuáles de las siguientes fórmulas son razonables: Al_5O_2, CaC_2, CaO_3, P_2O_7, BaCl, PCl_5 y N_2O_3? El Al_5O_2 y el CaO_3 son irrazonables de acuerdo con la regla 2 y 3. BaCl no es razonable; de acuerdo con la regla 3, tenemos -2 para el número de oxidación del cloro, y esto es inconsecuente con la regla 4. El P_2O_7 puede eliminarse por la aplicación de la regla 4 y la regla 2. El CaC_2, PCl_5 y N_2O_3 son consecuentes con las reglas para los números de oxidación y estos compuestos realmente existen.

¿Cuáles son las fórmulas posibles para los óxidos del nitrógeno? De acuerdo con la regla 4, los posibles números positivos de oxidación para el nitrógeno son $+1$, $+2$, $+3$, $+4$ y $+5$. Si el oxígeno ha de tener el número de oxidación -2, serán razonables los siguientes compuestos N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5. Todos son compuestos conocidos.

¿Qué fórmulas son razonables para compuestos entre el hidrógeno y el oxígeno? El más claro de ellos es H_2O, concordante con la regla 2 y la regla 4. Sin embargo, hay otro compuesto formado entre el oxígeno y el hidrógeno; éste es el peróxido de hidrógeno, con la fórmula H_2O_2. La única interpretación razonable de esto es que el oxígeno en el H_2O_2 deberá estar unido consigo mismo, y de hecho la estructura del H_2O_2 es

RESUMEN

En este capítulo hemos examinado los enlaces iónico y covalente, y hemos demostrado que hay una gradación continua en el enlace entre estos dos extremos. Se proporciona suficiente información para poder calcular —para muchos compuestos— las distancias de enlace, las energías de enlace, y los ángulos de enlace. Además, con la ayuda de la "regla del octeto" y el concepto del número de oxidación, se podrá predecir razonablemente la fórmula y la estructura de moléculas desconocidas. Los conceptos estudiados en este capítulo son el resultado de una descripción aproximada de los enlaces, de acuerdo con la mecánica cuántica. Debido a esto, no hay razón para asombrarnos si nuestras predicciones con respecto a los ángulos, energías y distancias de enlace no siempre concuerdan con los resultados experimentales.

Aceptar ciegamente "la regla del octeto" como un número mágico, acarreará muchas dificultades. Es una regla de trabajo útil, pero nada más. También deberá recordarse que el concepto de los números de oxidación sólo es un artificio provechoso para determinar qué compuestos son razonables. A menudo la carga *asignada* no es una cantidad físicamente real, sino simplemente un método contable. Si esto se comprende levemente, se evitarán muchos dolores de cabeza.

Con tal afirmación sobre la naturaleza aproximada de la teoría del enlace químico, podemos estar desconcertados por el hecho (aparente) de que la ciencia moderna conoce muy poco. Esto no es realmente cierto. La dificultad consiste en

que, en esta etapa de sus estudios, no estamos todavía lo suficientemente preparados como para efectuar un tratamiento más exacto. Debe servirnos de consuelo el saber que, ya para 1933, James y Coolidge utilizaron la mecánica cuántica para obtener una solución aproximada para la molécula de hidrógeno. A partir de la ecuación fundamental, pudieron calcular las energías de enlace y las distancias de enlace. Los valores que obtuvieron 4.72 ev. y 0.740 Å, son bastante cercanos a los valores de 4.74 ev. y 0.740 Å determinados experimentalmente.

Por cálculo, se puede, en principio, determinar cualquier estructura molecular. En la práctica, el problema matemático es demasiado complejo para manejarse con exactitud, y son necesarias las aproximaciones. El verdadero intríngulis está en decidir qué aproximaciones son razonables; aquí es donde se necesita "olfato" químico o "intuición" científica. Esto último es una habilidad, cuyo desarrollo es estimulado por la familiaridad con un amplio acopio de hechos experimentales.

PROBLEMAS

1. Con el procedimiento bosquejado en la descripción de la molécula iónica del NaCl calcúlese cuánta energía se requiere o se desprende en la formación de los siguientes compuestos iónicos;

(a) $H+Cl^-$ *Resp.* 2.1 ev. *(b)* $H+H^-$

(c) $Cs+Cl^-$ ($I_z^{Cs} = 3.87$ ev.) *(d)* $Li+Cl^-$

Radio iónico: $H^+ = 10^{-5}$ Å; $H^- = 1.27$ Å
$Cs^+ = 1.65$ Å
$Li^+ = 0.78$ Å

Para otros datos, véase la tabla 4, pág. 76.

2. Indíquese, con la notación de línea y punto, las estructuras razonables para los siguientes compuestos.

(a) $SiCl_4$ *(b)* BCl_3
(c) SO_2 *(d)* CO_2
(e) PO_4^{-3} *(f)* SO_4^{-2}
(g) ClO_4^- *(h)* CO_3^{-2}
(i) O_3 *(j)* NO
(k) NO_2

En cada caso, el átomo que se escribe primero está unido a los demás.

3. ¿Para cuáles de las estructuras del problema anterior será importante la resonancia? Indíquense las formas contribuyentes para *(i)* y *(j)*.

4. El germanio forma los compuestos $GeCl_2$ y $GeCl_4$. ¿Hay algunas características en su estructura electrónica que sugieran la existencia de estos dos estados de oxidación?

5. El talio forma dos variedades de iones positivos. Sobre la base de su estructura atómica, ¿cuáles podría pensarse que deberían ser? *Resp.* Tl^+; Tl^{+3}.

6. Las reacciones con el agua son denominadas hidrólisis. En estas reacciones el número de oxidación de los átomos individuales, a menudo, continúa siendo el mismo, los elementos más electronegativos se combinan con el hidrógeno del agua, y los átomos menos electronegativos se combinan con el oxígeno. Un ejemplo de tal reacción es

$$2AlCl_3 + 3HOH \rightarrow 6HCl + Al_2O_3$$

Escríbanse ecuaciones razonables para las siguientes hidrólisis:

(*a*) NF_3 (*b*) NI_3
(*c*) $SiCl_4$ (*d*) PCl_5
(*e*) Mg_3N_2

(ver tabla 5) *Resp.* (*a*) $2NF_3 + 3HOH \rightarrow 6HF + N_2O_3$.

7. Con el amoníaco líquido ocurren reacciones análogas a la hidrólisis. Escríbase una ecuación razonable para la reacción que es semejante a la hidrólisis cuando se añade $AlCl_3$ al NH_3 líquido.

8. ¿Cuáles de las fórmulas siguientes es más probable que represente compuestos verdaderos?

(*a*) $MgCl_3$ (*b*) LiCN
(*c*) NaO (*d*) ClO_4
(*e*) Cl_2O_7 (*f*) IF_5
(*g*) $BeCl_3$ (*h*) PO_6
(*i*) S_2O_7

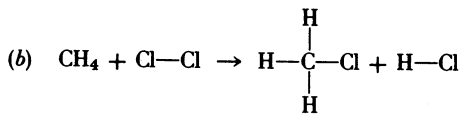
Resp. LiCN; Cl_2O_7, IF_5.

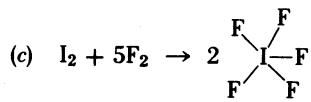
9. Indíquese el número de oxidación de todos los átomos en las especies indicadas en el problema 2.

★10. En el anión poliatómico SO_4^{-2}, la estructura es, como en el metano, con el átomo de azufre en el centro y los átomos de oxígeno en los vértices de un tetraedro. Compárese la distancia de enlace observada para S-O, 1.50 Å, con aquellas calculadas sobre la base de los datos de la tabla 7. (Si se toma en cuenta el efecto de la naturaleza iónica, la distancia de enlace calculada es reducida en 0.09 Å.) Explíquese cualquier discrepancia entre la distancia calculada y la observada, sobre la base de la estructura electrónica. (*Sugerencia:* el azufre está en el tercer período.)

11. Calcúlense el cambio de energía en las reacciones siguientes:

(*a*) $H_2S + O \rightarrow H_2O + S$

(*b*)


(*c*)


(*d*) $O + H{-}H \rightarrow H_2O$

(*e*) $F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$

Resp. (*a*) −60 kcal; (*e*) −166 kcal.

12. El valor de la constante de Madelung para un cristal tridimensional de cloruro de sodio es 1.74756.

Supóngase que los iones sodio y cloruro se comportan como pelotas de billar y encuéntrese ΔE para la reacción:

$$Na_{(g)} + Cl_{(g)} \rightarrow NaCl \text{ (cristal)}$$

Compárese con el valor calculado para las moléculas de cloruro de sodio.

13. El óxido nítrico tiene un diagrama de nivel de energía parecido al que está en la pág. 106. ¿Cuántos electrones desapareados hay en el átomo neutro? ¿Cuál tiene la energía de enlace más alta el NO ó NO^+?

14. La molécula He_2 es inestable, pero el He_2^+ forma una molécula estable con respecto a $He^+ + He$. La energía de enlace del H_2^+ es 2.6 ev, comparada a 4.5 ev para H_2 y 2.6 ev para He_2^+. ¿Es consistente la estabilidad del He_2^+ con la descripción de orbitales moleculares? Explíquese.

15. Dados los siguientes datos:

Molécula	Energía de enlace (Disociación) (ev)
N_2^+	6.4
N_2	9.8
O_2^+	6.5
O_2	5.1

Explíquense estos valores relativos basándose en su estructura en términos de orbitales moleculares.

16. Pronostique la energía de enlace (disociación) relativa del F_2^+, F_2, F_2^-. Justifique una predicción.

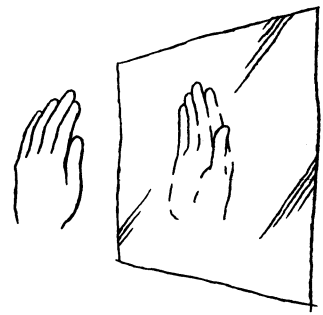
17. Estímese la energía de enlace del CO en electrones voltio basándose en los datos dados en el problema 15.

18. Estímese la electronegatividad del fósforo a partir de los datos de la tabla 4, pág. 76. ¿La respuesta sería alta, o baja?

19. Indíquese la excitación *atómica* del átomo que aparentemente precede a la formación de los siguientes compuestos. (Suponga que el estado excitado debe tener suficientes electrones desapareados para la formación de un enlace.)

(a) PCl_5 *(b)* SCl_4
(c) SF_6 *(d)* IF_7
(e) XeF_4

6



Enlace covalente

En el capítulo anterior desarrollamos un esquema de la teoría del enlace covalente. En este capítulo ofrecemos varios ejemplos de la aplicación, de estos conceptos en la química. Con este propósito, primero trataremos la química estructural del carbono, que incluye la mayoría de las características comunes a todos los compuestos que siguen la regla del octeto. De aquí en adelante, continuaremos estudiando los aspectos estructurales de los compuestos de otros elementos, incluyendo aquéllos que no siguen necesariamente la regla del octeto. Finalmente, explicaremos con detalle las consecuencias y aplicaciones del concepto de resonancia. El propósito es, por supuesto, poner algo jugoso en los áridos conceptos teóricos; para lograr totalmente esto, hay que esperar hasta hacer la revisión sistemática de la química de los elementos la cual exponemos en la última parte de este libro.

ESTRUCTURA QUIMICA DEL CARBONO

Enlace. La mayoría de los enlaces formados por el carbono se originan a partir de un átomo de carbono excitado con la estructura electrónica $1s^2 2s 2p^3$, que tiene cuatro electrones no apareados y forma cuatro enlaces de pares compartidos. Estos pueden ser enlaces sencillos, por hibridación, sp^3, pueden ser dos enlaces sencillos y uno doble, hibridación sp^2, o pueden ser un enlace triple y uno sencillo, hibridación *sp*. El número de enlaces de pares compartidos formados por un átomo dado, se conoce como la *valencia* del átomo, de aquí que digamos que el carbono es *tetravalente;* es decir, que el carbono es generalmente *tetravalente*.

El carbono forma enlaces con diversos átomos, pero en esta sección queremos considerar sólo aquéllos que forma con los halógenos, el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno. Con muy pocas excepciones, dichos compuestos son consistentes con la regla del octeto. Los átomos de halógeno neutro no combinados tienen una estructura electrónica a la que le falta sólo un electrón para tener la estructura de un gas raro, v. gr., $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{X}}\cdot$; de aquí que sean monovalentes.

Un átomo neutro de hidrógeno tiene un electrón menos que el gas raro helio y también es monovalente. Tenemos que las estructuras electrónicas del oxígeno y el nitrógeno neutro son $1s^2 2s^2 2p^4$ y $1s^2 2s^2 2p^3$, y, como el gas raro neón tiene

la estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6$, el oxígeno y el nitrógeno son, respectivamente, divalente y trivalente.

La geometría de los compuestos orgánicos puede comprenderse con aproximación si suponemos que aquéllos tienen una configuración en la que todos los pares de electrones de la capa más externa (tanto compartidos como no compartidos) se dirigen hacia los vértices de un tetraedro con el núcleo en el centro. La fig. 1 representa la estructura del CH_4, en la cual el ángulo de enlace H-C-H es 109.5°, como se requiere para los enlaces híbridos sp^3. Se conoce también un compuesto (formaldehído) en el que dos átomos de hidrógeno monovalente están sustituidos por un átomo de oxígeno divalente. En este compuesto, H_2CO, el átomo de carbono tiene tres enlaces híbridos sp^2, como en el etileno y un enlace tipo p^- entre el átomo de carbono y el oxígeno. Todos los átomos están en el mismo plano y los ángulos H-C-H y H-C-O son aproximadamente de 120°. Una vez más podemos considerar la geometría en términos de un tetraedro con los pares de electrones dirigidos hacia los vértices. El tetraedro que circunscribe al átomo de oxígeno está ahora compartiendo una arista con el que circunscribe el átomo de carbono (fig. 2). Esto da por resultado que en todos los ángulos de enlace que sean de 120° el tetraedro debe estar ligeramente distorsionado. El compuesto llamado cianuro de hidrógeno, HCN, en el que están sustituidos tres átomos de hidrógeno monovalente del metano por un átomo de nitrógeno trivalente, puede considerarse como el resultado de la compartición de una base entre los tetraedros del carbono y el nitrógeno (fig. 3). La geometría es la misma que predeciríamos para un enlace híbrido *sp* del enlace C—N con los otros dos electrones *p*; a partir del átomo de carbono, formando en total, un triple enlace con el nitrógeno.

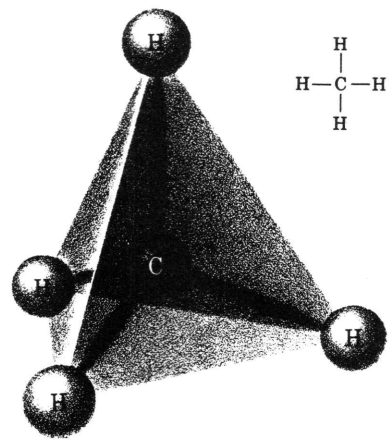


Fig. 1. Metano.

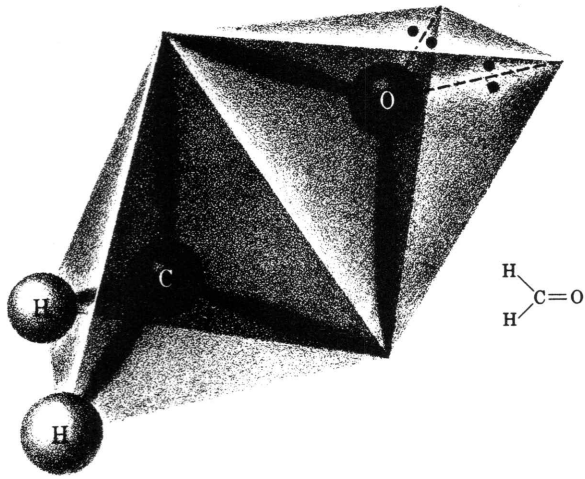
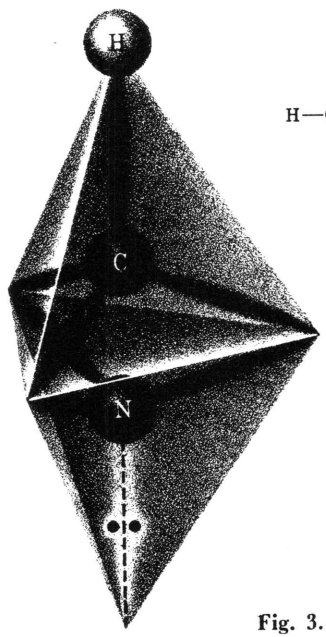


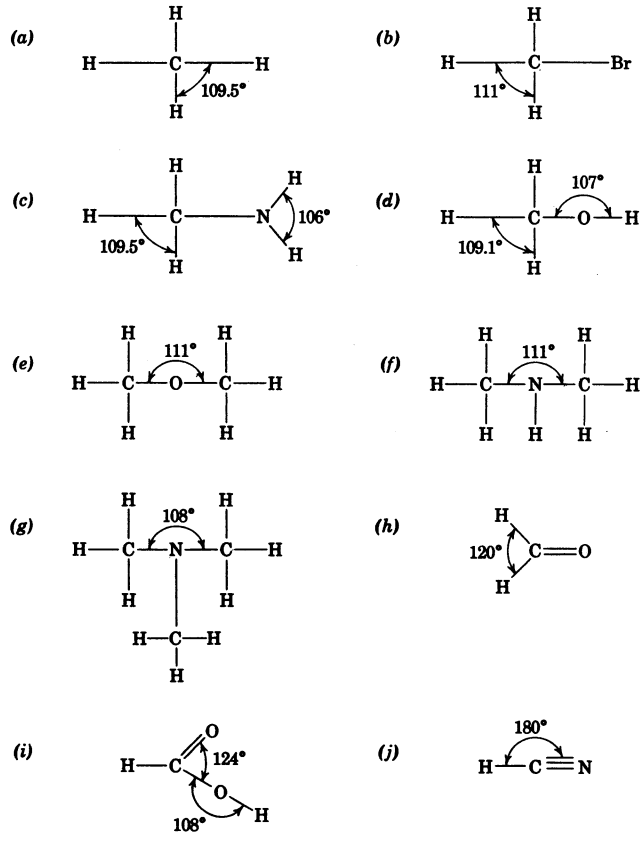
Fig. 2. Formaldehído.



H—C≡N

Fig. 3. Cianuro de hidrógeno.

TABLA 1. Estructura de compuestos orgánicos sencillos



Derivados del metano. Cualquier grupo que forme un enlace puede sustituir un átomo de hidrógeno del metano, CH_4. Estos grupos pueden ser átomos como los halógenos o grupos poliatómicos, como el —O—H y el —NH₂

Si los cuatro grupos unidos al átomo de carbono fuesen los mismos, esperaríamos que el ángulo de enlace del tetraedro fuera de 109.5°; si hay tres grupos de una clase, digamos átomos de hidrógeno, y el cuarto grupo es diferente, por ejemplo un átomo de bromo, esperaríamos alguna distorsión del tetraedro y un cambio del ángulo de enlace de 109.5°. Los datos dados para los compuestos *(a)*, *(b)*,

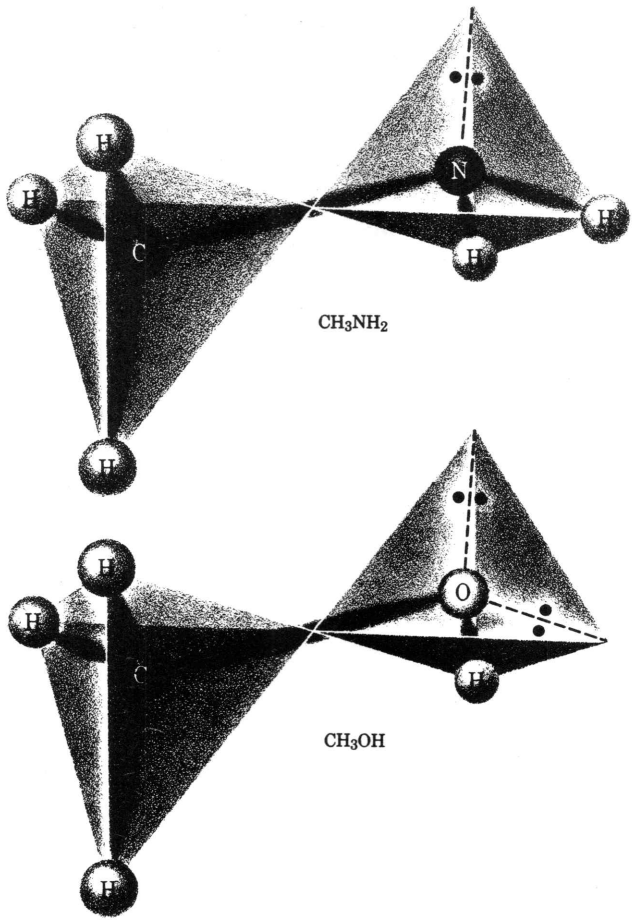


Fig. 4. Estructura de la metilamina y el alcohol metílico.

(c) y *(d)* en la tabla 1, sugieren variaciones en el ángulo de enlace, aunque son pequeñas. Por lo tanto, supongamos que, siempre que un átomo de carbono forma cuatro enlaces sencillos, los ángulos de enlace son 109.5°.

Los grupos OH y NH_2 indicados en la tabla 1 *(c)* y *(d)* funcionan como grupos monovalentes por lo que toca a la sustitución de un átomo de hidrógeno de la molécula de metano. Esperamos que los cuatro pares de electrones alrededor del átomo de nitrógeno (u oxígeno) se extiendan hacia los vértices de un tetraedro que circunscribe el átomo y proporciona las estructuras mostradas en la fig. 4.

Los datos sobre los ángulos de enlace dados en la tabla 1 van de acuerdo con esta imagen, siempre que los ángulos de enlace para H-N-H y C-O-H sean casi 109.5°.

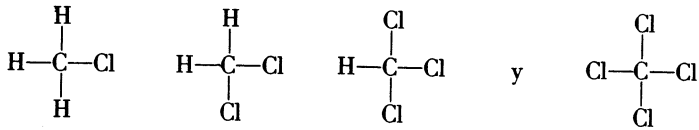
Hay muchas moléculas, como la anterior, que se pueden imaginar como el resultado de unir dos tetraedros mediante un enlace simple. En éstos, los ángulos

de enlace o ligadura no dependen del grado de distorsión de un tetraedro con relación a los otros, y generalmente se supone, con la idea de simplificar, que es característico de los enlaces sencillos el no estar restringidos, es decir, que hay *libre rotación*. En realidad, se sabe que la libre rotación en los enlaces sencillos experimenta cierto impedimento, pero para nuestros propósitos actuales se les puede ignorar.

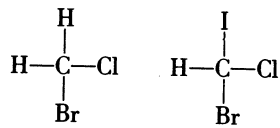
Como un átomo de oxígeno es divalente, podemos sustituir un átomo de hidrógeno en cada una de dos moléculas de metano para formar la estructura con un puente de oxígeno (tabla 1*e*). Igualmente el grupo divalente —N(H)— puede formar una estructura semejante (tabla 1*f*) y el átomo de nitrógeno trivalente puede unirse con tres átomos de carbono (tabla 1*g*). Como se podría esperar, en las tres moléculas, los ángulos de enlace se aproximan al ángulo tetraédrico.

Los tres últimos compuestos que se incluyen en la tabla 1, son ejemplos típicos de los derivados del metano en que el carbono tiene enlaces dobles y triples. Se ha encontrado que el enlace para compuestos con enlaces dobles (H_2CO y H_2CO_2) es mucho más cercano al teórico de 120° que al ángulo tetraédrico, mientras que el ángulo para compuestos con un triple enlace, como era de esperar, es 180°. Los ángulos de enlace C-O-H son casi los mismos para los compuestos de la tabla 1, partes *(d)* e *(i)*, aunque los enlaces para el átomo de carbono son sp^3 en parte *(d)* y sp^2 en parte *(i)*. Este es un detalle que simplifica la química estructural de estos compuestos; el ángulo de enlace para C-X-Y es casi independiente de los otros tipos de enlace formados por el átomo de carbono.

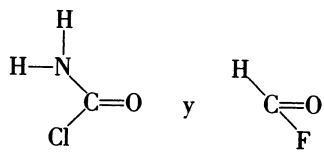
Los grupos monovalentes tales como los halógenos pueden sustituir más de un átomo de hidrógeno en la molécula del metano. Por ejemplo, cuando el CH_4 se trata con cloro en presencia de luz ultravioleta, se forman los siguientes compuestos.



Y lo que es más, pueden existir en la misma molécula varios grupos diferentes, por ejemplo:

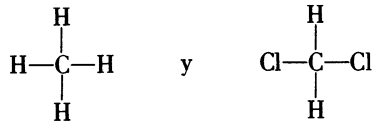


o aún

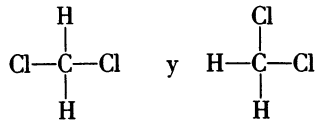


Todos estos compuestos siguen las reglas de enlace establecidas anteriormente para el átomo de carbono tetravalente.

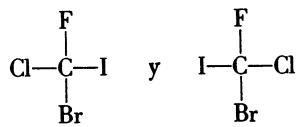
Con frecuencia representamos las estructuras por fórmulas gráficas. En éstas, no se muestra la naturaleza tridimensional de la molécula. Por ejemplo, escribimos CH_4 y CH_2Cl_2, respectivamente, como



por supuesto, estas moléculas son tetraédricas, como se indica en la fig. 1, y si olvidamos esto, damos lugar a malas interpretaciones. Por ejemplo, si imaginamos que el CH_2Cl_2 es plano, en las fórmulas gráficas:



serían moléculas diferentes; la fig. 5*a* demuestra en una representación tridimensional, que ambas son iguales. Por otra parte,

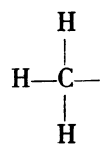


parecen ser una vista anterior y posterior de moléculas idénticas; la fig. 5*b* muestra que ambas son imágenes, en el *espejo,* una de la otra, y no son idénticas, como tampoco lo son la mano derecha y la izquierda.

El descubrimiento de la existencia de estas moléculas enantiómeras (imágenes especulares. Pasteur, 1848) fue lo que condujo a Van't Hoff y Le Bel a postular la geometría tetraédrica de los compuestos del carbono en 1875. Así, la clave para entender la estereoquímica de los compuestos del carbono fue expuesta como una hipótesis inteligente unos cincuenta años antes del desarrollo de la mecánica ondulatoria, la que proporciona un fundamento teórico adicional para este postulado. Esto ocurre con frecuencia en los acontecimiento científicos; por lo general, el reconocimiento de las consecuencias de los hechos experimentales antecede al desarrollo de las teorías.

ENLACES CARBONO-CARBONO

Hidrocarburos saturados. El grupo



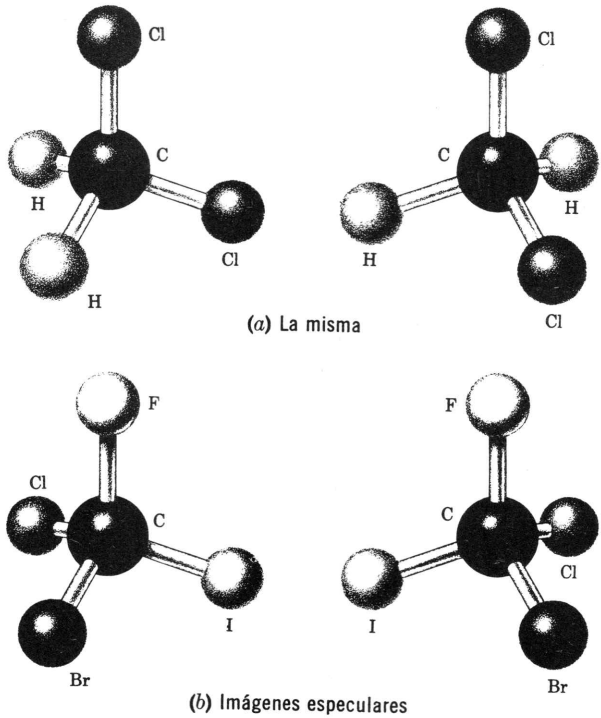
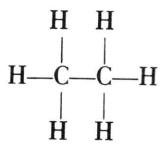


Fig. 5. Relaciones geométricas.

llamado grupo *metilo*, es monovalente; y este grupo puede sustituir un átomo de hidrógeno del metano para formar el compuesto con dos átomos de carbono llamado etano:



La distribución especial de la molécula, representada en la fig. 6 corresponde a dos tetraedros unidos mediante un vértice, conservándose los ángulos del enlace tetraédrico.

La sustitución posterior de grupos metilo puede dar por resultado moléculas gigantes con una variedad de estructuras, pero todas ellas contienen sólo enlaces sencillos carbono-carbono y tienen la fórmula general C_nH_{2n+2}, en donde n es el número de átomos de carbono en la molécula. Los compuestos formados sólo por carbono e hidrógeno son llamados *hidrocarburos*. Los del tipo C_nH_{2n+2} son conocidos como hidrocarburos *parafínicos*.

De acuerdo con el concepto de la libre rotación, una molécula determinada parafínica puede encontrarse en cualquier configuración en la que los ángulos de

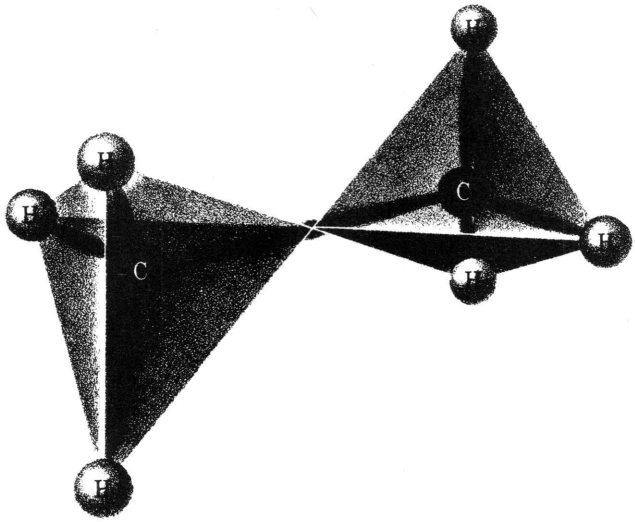


Fig. 6. Etano.

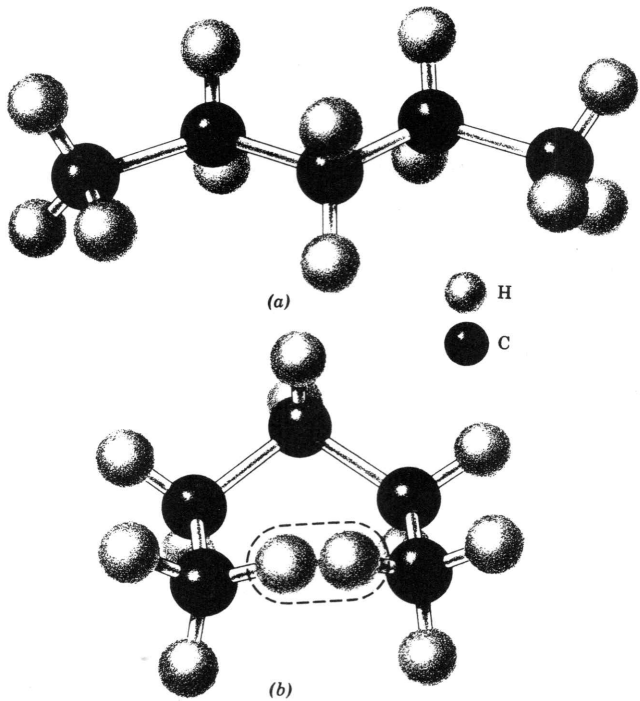


Fig. 7. Pentano —dos configuraciones—.

enlace C-C-C, C-C-H y H-C-H continúen siendo 109°. Por ejemplo, el pentano, C_5H_{12}, podría tener momentáneamente la configuración mostrada en la fig. 7*a*, o podría tener la configuración mostrada en la fig. 7*b*. En la forma mostrada en la fig. 7*b* los átomos terminales de hidrógeno *(encerrados* por una línea punteada) casi se tocan. Si se separan estos átomos de hidrógeno, se puede formar un enlace entre los átomos terminales de carbono con poca distorsión de los enlaces tetraédricos. Los enlaces de carbono forman un anillo (ciclo); el compuesto resultante es llamado ciclopentano, C_5H_{10}.

Los ángulos de enlace tetraédrico, preferidos, son alcanzados mejor por hidrocarburos cíclicos con cinco átomos de carbono, pero se conocen también hidrocarburos cíclicos que contienen tres, cuatro y seis (o más) átomos de carbono. Las estructuras de estos compuestos cíclicos se muestran en la fig. 8 junto con sus ángulos de enlace. Para simplificar, hemos indicado los átomos de carbono sin los dos átomos de hidrógeno que están unidos a ellos.

La molécula se hace relativamente inestable debido a las grandes desviaciones a partir del ángulo ideal del enlace tetraédrico, por ejemplo, en el ciclopropano y el ciclobutano.

La estructura del ciclohexano es diferente. Si los seis átomos de carbono estuvieran en el mismo plano, el ángulo de enlace C-C-C sería 120°; si el esqueleto de carbono no es plano, puede lograrse el ángulo preferido de 109.5°. Son posibles

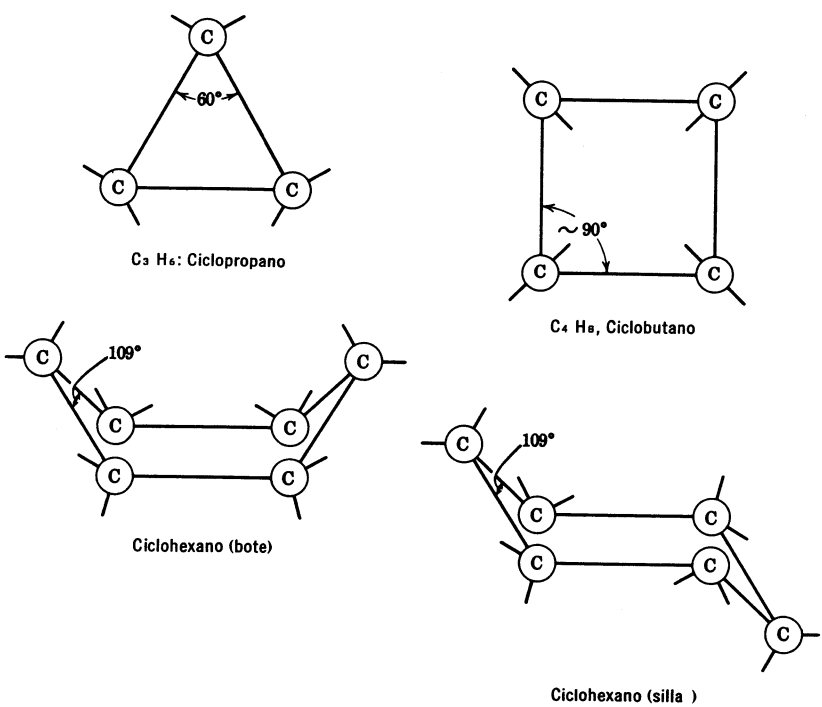
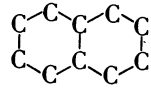


Fig. 8. Hidrocarburos cíclicos.

dos de estas formas no planas (fig. 8), y se sabe que ambas existen. A temperaturas ordinarias la forma de *silla* es la más estable.

Además de los hidrocarburos cíclicos, que contienen un solo anillo, también hay hidrocarburos, tales como la *decalina*, que contienen más de un anillo. El esqueleto de carbono de la decalina es

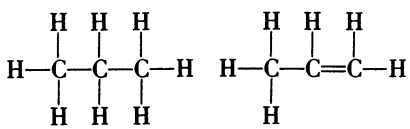


Desde hace tiempo se han conocido compuestos como éstos, pero actualmente una de las áreas más excitantes de la investigación en la orgánica estructural se concentra en la síntesis de compuestos policíclicos con esqueletos de carbono poliédricos tales como los mostrados en la fig. 9. En el momento en que se escribió este párrafo sólo se conocían compuestos con el esqueleto *cúbico* pero, en vista de los rápidos progresos que se realizan, parece probable que se haya efectuado la síntesis de compuestos con estructura de tetraédrica.†

Alquenos y alquinos. Si se separan dos átomos de hidrógeno de la molécula del metano, se forma el grupo divalente CH_2. Cuando se unen entre sí dos de estos grupos, forman la molécula planar *etileno* (fig. 10). En esta molécula los dos tetraedros de carbono comparten una arista y los vértices no compartidos están ocupados por átomos de hidrógeno. Tal distribución proporciona una estructura plana, pero para dar una explicación sobre el ángulo del enlace H-C-H (120°) observado, debemos suponer que el tetraedro está distorsionado. Otra descripción, en términos de la hibridación sp^2 proporciona el mismo resultado (pág. 114).

Cuando a partir de la molécula de metano se separan tres átomos de hidrógeno, resulta el grupo trivalente CH. Dos de éstos se unen entre sí para formar el *acetileno*. En este caso, los dos tetraedros de carbono comparten una cara (fig. 10) para formar una molécula lineal. La descripción en términos de la hibridación *sp* proporciona el mismo resultado (pág. 114).

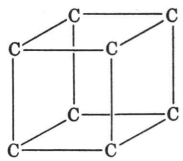
Los hidrocarburos que contienen enlaces dobles carbono-carbono son llamados *alquenos* u *olefinas*. Podemos imaginarnos que están formados por la separación de átomos de hidrógeno a partir de dos átomos de carbono contiguos que forman parte de un hidrocarburo parafínico; por ejemplo



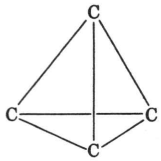
Parafina Olefina

Las olefinas que tienen sólo un doble enlace tienen la fórmula general C_nH_{2n}. En teoría, los compuestos de esta clase son más numerosos que los de la clase de las parafinas, porque en una misma olefina el doble enlace puede encontrarse en muchos lugares diferentes.

† [*N. del T.*] Esta síntesis no se ha reportado hasta la fecha (Oct. 30, 1966).



Forma cúbica

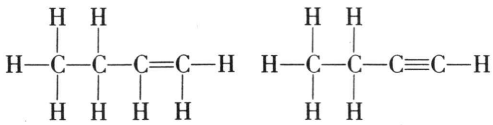


Forma tetraédrica

Tetraédrico

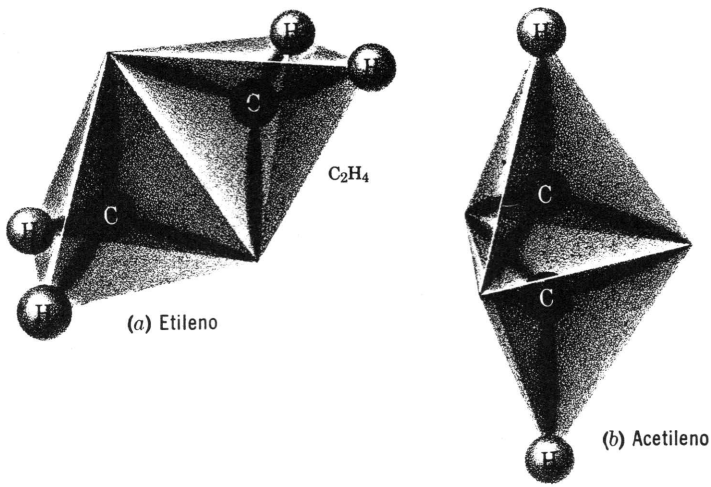
Fig. 9.

Los hidrocarburos que contienen triples enlaces pueden originarse a partir de la separación de los dos átomos de hidrógeno enlazados a los átomos de carbono que forman la doble ligadura en una olefina; por ejemplo,



La fórmula general para estos alquenos es C_nH_{2n-2}.

En general, los hidrocarburos que contienen sólo enlaces sencillos son conocidos como hidrocarburos *saturados;* aquellos que contienen enlaces dobles o triples son conocidos como hidrocarburos no saturados. En general, los hidrocarburos no saturados pueden tener más de un doble enlace carbono-carbono, más de un triple enlace carbono-carbono, o una combinación de ambos.



C_2H_4

(*a*) Etileno

(*b*) Acetileno

Fig. 10. Estructura de olefinas.

ISOMERIA

Isómeros. Los isómeros son moléculas que tienen igual fórmula molecular, pero difieren en su estructura. Los primeros isómeros reportados (1823 por Wöhler y Liebig) tienen las siguientes estructuras:

Ag^+ $\left[\ddot{N}=C=\ddot{O}\right]^-$ cianato de plata

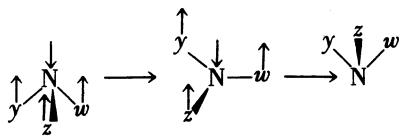
Ag^+ $\left[C=N=\ddot{O}\right]^-$ fulminato de plata

Como estas estructuras son diferentes, las propiedades también lo son; el cianato es estable, y el fulminato es explosivo.

Isómeros ópticos. Las moléculas con orientación derecha e izquierda representadas en la fig. 5 se conocen ordinariamente como *isómeros ópticos*. Estos isómeros son posibles no sólo en el carbono, sino también en los compuestos piramidales del nitrógeno. Si indicamos los grupos unidos como *w*, *x*, *y*, *z*, podemos representar estos isómeros ópticos como sigue:

y

en donde la línea oscura representa un enlace tal que si esta página fuera tridimensional, se saldría del plano del papel. Ambos conjuntos de moléculas son imágenes en el espejo imposibles de superponer. Sólo se ha encontrado el primer conjunto de estos isómeros ópticos. Si se prepara un compuesto del nitrógeno correspondiente a N*wyz*, es imposible separar las moléculas orientadas a la derecha y a la izquierda, es decir, *resolver* la mezcla de isómeros. Ahora conocemos la razón de esto. En los compuestos piramidales del nitrógeno sólo hay un pequeño obstáculo para la inversión, es decir, un movimiento del tipo

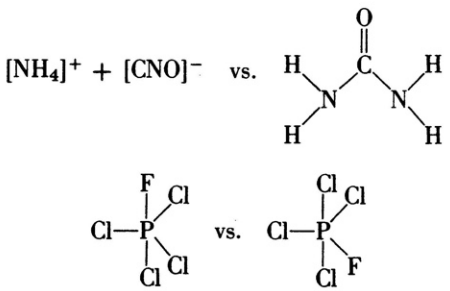


y en este proceso se interconvierten los isómeros ópticos. (Girar la última forma de modo que N esté orientado hacia arriba; ésta es la imagen en el espejo de la pri-

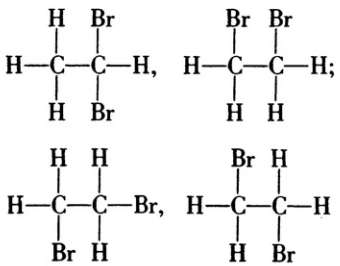
mera.) La situación es similar a la encontrada en el pentano. No podemos aislar las dos moléculas representadas en la fig. 7, porque todas las moléculas de pentano se transforman una en la otra rápida y continuamente por el *camino* de la libre rotación.

Así, cuando los isómeros existen químicamente, poderlos separar depende de la rapidez de interconversión. Los isómeros ópticos del carbono permanecen sin conversión por unos 10^9 años, por lo que es posible aislar isómeros individuales. Sin embargo, un isómero aislado con un nitrógeno piramidal y ópticamente activo sólo existe unos 10^{-11} segundos;† por lo tanto, no se pueden aislar los isómeros individualmente.‡

Isómeros geométricos. Si difieren en algo más que una reflexión, los llamamos *isómeros geométricos.* Así, el fulminato de plata y el cianuro de plata son isómeros geométricos, en vez de ópticos. A continuación se presentan dos ejemplos de isómeros geométricos:



Como las diferencias en los isómeros se deben a la estructura más que a la composición, la teoría estructural es de importancia primordial en la química de los isómeros. A menos que se dirija la atención al aspecto estructural de las moléculas, surgirían isómeros en donde no los hay. Considérense, por ejemplo, los isómeros del $C_2H_4Br_2$. Podríamos comenzar con

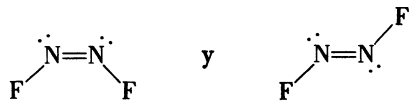


† La vida de los isómeros ópticos piramidales de los miembros más pesados de los elementos del grupo V, es considerablemente mayor, alcanzando años para los compuestos del arsénico; consiguientemente, se ha efectuado la resolución de los isómeros ópticamente activos del arsénico. En algunos compuestos del nitrógeno, en que la inversión está impedida, se pueden separar los isómeros ópticos.

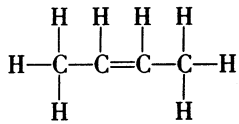
‡ Se debe enfatizar que estos tiempos vitales son estimativos para las moléculas *aisladas*, y resultan más cortos cuando los isómeros se encuentran en contacto de otras moléculas.

En realidad, sólo existen dos isómeros: el primero y el segundo. Los dos últimos son diferentes vistas de la segunda molécula.

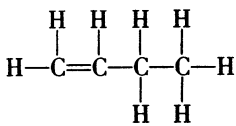
Isómeros *cis* y *trans.* Hasta aquí, hemos visto sólo aquellos isómeros que tienen lugar en compuestos con enlaces sencillos. Cuando dos átomos se mantienen unidos mediante un doble enlace, todos los enlaces deben estar en el mismo plano; más aún, no hay rotación apreciable alrededor del doble enlace. Consecuentemente una molécula, como el N_2F_2 puede presentarse en dos formas isómeras.



La primera llamada *cis-difluoruro de nitrógeno,* porque los átomos de flúor están del mismo lado *(cis)* de la molécula, la segunda se llama *trans-difluoruro de nitrógeno,* ya que los dos átomos de flúor están en lados *(trans)* opuestos de la molécula. Los isómeros *cis* y *trans* pueden o no presentarse en las olefinas, dependiendo de la geometría, por ejemplo



tiene isómeros *cis* y *trans,* mientras que



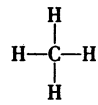
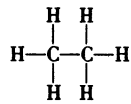
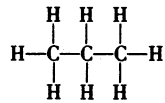
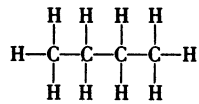
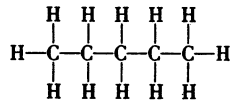
no los tiene.

ESTEREOQUIMICA DE LOS HIDROCARBUROS SATURADOS

Parafinas de cadena recta. En la tabla 2, tenemos una lista de nombres y fórmulas de los diez primeros hidrocarburos parafínicos. Se denomina serie *homóloga* a una serie de compuestos de estructura semejante que puedan representarse por una fórmula general. Los nombres de los cuatro primeros miembros de esta serie no son sistemáticos, teniendo en común el sufijo *ano.* Los compuestos con cinco o más átomos de carbono tienen nombres formados con un prefijo latino o griego para indicar el número de átomos de carbono y el sufijo *ano* para mostrar que son miembros de la serie homóloga de las parafinas (ver apéndice F, para la discusión de nomenclatura).

Recuérdese que estas fórmulas no son planas, como lo sugiere la fórmula gráfica. La figura 7 muestra la estructura tridimensional del pentano. Como tiene libre rotación, la configuración no está fijada; una molécula de pentano puede tener cualquiera de las configuraciones extremas representadas en la fig. 7 sin distorsionar los ángulos tetraédricos. Así, a temperaturas ordinarias, un matraz lleno de pentano, contiene moléculas tanto enrolladas como extendidas;

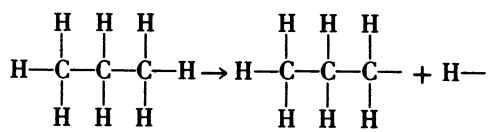
TABLA 2. Hidrocarburos de cadena lineal

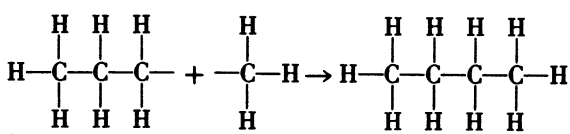
Nombre	Núm. de átomos de C	Fórmula [a]	Isómeros
Metano	1		1
Etano	2		1
Propano	3		1
Butano	4		2
Pentano	5		3
Hexano	6	C_6H_{14}	5
Heptano	7	C_7H_{16}	9
Octano	8	C_8H_{18}	18
Nonano	9	C_9H_{20}	35
Decano	10	$C_{10}H_{22}$	75

[a] C_nH_{n+2} fórmula general.

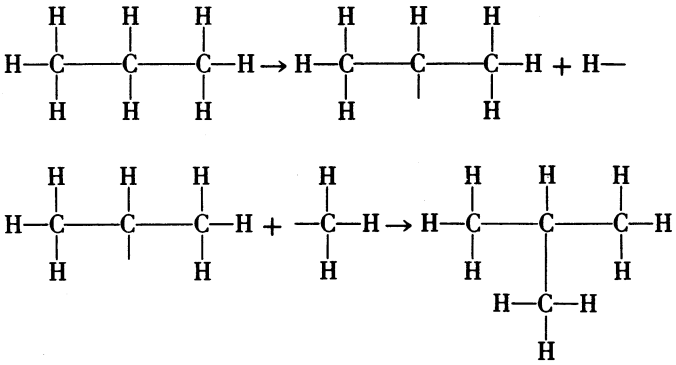
cada segundo una determinada molécula de pentano se enrolla y desenrolla millones de veces debido a la libre rotación alrededor de los enlaces sencillos. Aunque los compuestos indicados en la tabla 2 no son realmente rectos, se les conoce como *hidrocarburos de cadena lineal.*

Hidrocarburos arborescentes. Ninguno de los átomos de carbono de las moléculas indicadas en la tabla 2 está unido a más de otros dos átomos de carbono. Cada una de estas moléculas, podría formarse por sustitución de un átomo de hidrógeno, por un grupo $—CH_3$ en el átomo de carbono terminal del miembro que le antecede en la serie. En otras palabras, el butano puede formarse por los siguientes pasos (imaginarios).





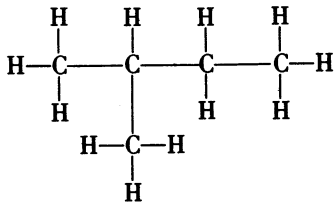
Pero no se viola ninguno de los principios de enlace citados anteriormente, si se forma un compuesto con cuatro carbonos en el que un átomo está unido a otros tres.



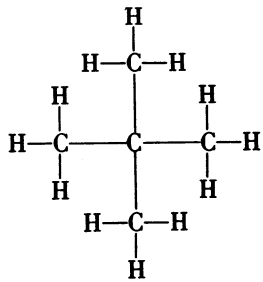
Estos compuestos se conocen como *hidrocarburos de cadena arborescente.*

Los dos butanos anteriores tienen la misma fórmula C_4H_{10}. Sin embargo, son moléculas diferentes y tienen propiedades diferentes; son isómeros estructurales. El isómero de cadena lineal se llama butano *normal*, o *n-butano;* el isómero de cadena arborescente es llamado *isobutano* o *i-butano.*

Todas las parafinas con más de tres átomos de carbono tienen varias formas isómeras. Consideremos el pentano como un ejemplo. En la tabla 2 se muestra el pentano de cadena lineal. Puede formarse un isómero de cadena arborescente desplazando el grupo metilo (CH_3) del extremo de la cadena hacia el primer átomo de carbono contiguo, para formar



Todavía puede formarse otro isómero separando un grupo metilo en ambos extremos y uniéndolos al átomo central de carbono de la cadena restante de tres carbonos; esto es:



Así, hay tres moléculas diferentes con la fórmula C_5H_{12}.

En la tabla 2 se encuentra el número de isómeros esperados para cada uno de estos hidrocarburos parafínicos. El número de isómeros posibles aumenta tan rápidamente como en

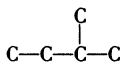
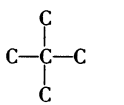
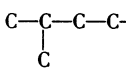
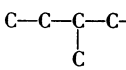
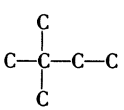
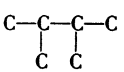
la molécula el número de átomos de carbono. Hay más de un isómero parafínico del triacontano, $C_{30}H_{62}$, por cada hombre, mujer y niño que hay en el mundo.

Diferencias en los isómeros. En la tabla 3 se encuentran los isómeros del pentano y el hexano junto con sus puntos de fusión y de ebullición. La diferencia entre los isómeros es muy pronunciada. En general, los puntos de ebullición son más elevados para los isómeros de cadena lineal, debido a que hay un área mayor de contacto entre moléculas adyacentes. Los puntos de fusión no siguen ninguna tendencia sencilla, pero las moléculas simétricas suelen tener puntos de fusión más elevados, lo que es explicable termodinámicamente. Es interesante notar que la variación en los puntos de fusión de los isómeros del pentano es mayor que la diferencia en los puntos de fusión del *n*-pentano y el *n*-hexano.

Se encuentran cuatro tipos de átomos de carbono en los hidrocarburos parafínicos. Los átomos de carbono terminales, que están unidos químicamente a otro átomo de carbono, son llamados átomos de carbono primario. Los átomos de carbono que están unidos a otros dos átomos de carbono son llamados átomos de carbono secundario. Los átomos de carbono que están unidos a otros tres o cuatro átomos de carbono son llamados átomos de carbono terciario o cuaternario, respectivamente. Aunque los cuatro tipos de átomos de carbono forman enlaces semejantes, difieren ligeramente; esta pequeña diferencia origina las distintas propiedades químicas de los isómeros.

La difrencia química en los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono de dos isómeros está demostrada por el calor liberado cuando se forman los isómeros pentano y 2, 2-dimetilpropano (tabla 3), a partir de los átomos constituyentes. Al formarse cualquiera de los isómeros, se crean cuatro enlaces carbono-carbono y doce carbono-hidrógeno. Si los enlaces fueran verdaderamente idénticos, el calor liberado en su formación sería idéntico; en la situación real, el calor liberado al formarse el 2,2-dimetilpropano, a partir de sus átomos constituyentes, es 4 kcal más grande que el liberado cuando se forma el *n*-pentano.

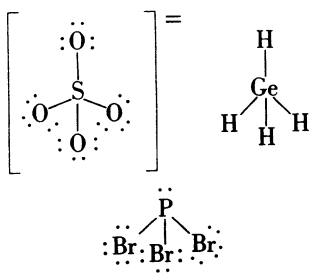
TABLA 3. Propiedades físicas de los isómeros

Fórmula	Fórmula gráfica de la estructura del carbono	Punto de ebullición (° C)	Punto de fusión (° C)	Nombre
C_5H_{12}	C—C—C—C—C	−130	36	Pentano
C_5H_{12}		−160	28	2-Metilbutano
C_5H_{12}		−17	10	2,2-Dimetilpropano
C_6H_{14}	C—C—C—C—C—C	−95	69	Hexano
C_6H_{14}		−154	60	2-Metilpentano
C_6H_{14}		−118	63	3-Metilpentano
C_6H_{14}		−100	50	2,2-Dimetilbutano
C_6H_{14}		−129	58	2,3-Dimetilbutano

Las diferencias químicas entre los isómeros pueden ser enormes. Por ejemplo, la eficiencia de estos compuestos como combustibles para automóviles depende de la velocidad de su reacción con el aire en el cilindro de la máquina. Los combustibles son valorados sobre la base de la cantidad de "cascabeleo" o ruido debido a la combustión explosiva bajo las condiciones de operación estándar. Se ha creado una escala conocida como el *número de octano*, para medir el comportamiento del combustible. El combustible que se desea ensayar se compara con una mezcla de dos combustibles estándar, uno de los cuales, el 2,2,4-trimetilpentano, tiene una detonación muy baja; el otro *n*-heptano, tiene una detonación muy alta. Una clasificación de octano de 100 para un combustible significa que el comportamiento es el mismo que para el 2,2,4-trimetilpentano puro (o isooctano); una clasificación de 65 significa que el comportamiento del combustible es el mismo que el de una mezcla de 65% de isooctano y 35% de *n*-heptano. Tales pruebas revelan la profunda diferencia entre los isómeros. Por ejemplo, el *n*-hexano tiene una clasificación de octano de 26, mientras que el isómero del hexano 2,2-dimetilbutano (tabla 3) tiene una clasificación de 94. En general, cuanto más arborescente es el isómero, mayor es el número de octano.

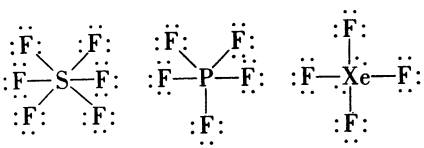
COMPUESTOS DE LOS ELEMENTOS MAS PESADOS

Regla del octeto. Como se hizo notar antes (pág. 115) la regla del octeto, en el resultado de la participación completa de los orbitales *s* y *p*, es importante también para los elementos de $n = 3$ y, consecuentemente, con frecuencia podemos escribir estructuras de Lewis compatibles con la regla del octeto en muchas de las moléculas formadas por estos elementos. Por ejemplo, las moléculas siguientes se pueden representar con estructuras que están de acuerdo con la regla del octeto:



Siempre que podemos escribir estructuras compatibles con la regla del octeto para estos átomos más pesados, la geometría resultante, generalmente, es compatible con las estructuras correspondientes a los elementos de $n = 2$. Consiguientemente, las primeras dos moléculas son tetraédricas, y el ángulo de enlace se aproxima a 109° en el PBr_3.

Aunque útil, la regla del octeto puede tener muchas excepciones en los elementos pesados. Para los compuestos SF_6, PF_5 y XeF_4 necesitamos escribir estructuras de Lewis tales como:



Las estructuras geométricas de estos compuestos se muestran en la fig. 11. En el hexafluoruro de azufre, el átomo de azufre está en el centro de un octaedro con átomos de flúor en los vértices; en el pentafluoruro de fósforo, el átomo de fósforo está en el centro de una bipirámide trigonal con átomos de flúor en los vértices; en el tetrafluoruro de xenón, el átomo de xenón está en el centro de un cuadrado con átomos de flúor en los vértices. (Las posiciones de los pares solitarios no se conocen con certeza.) Por lo tanto, no sólo existen estos compuestos con violación de la regla del octeto, sino que sus geometrías son distintas a cualquiera de las vistas hasta ahora.

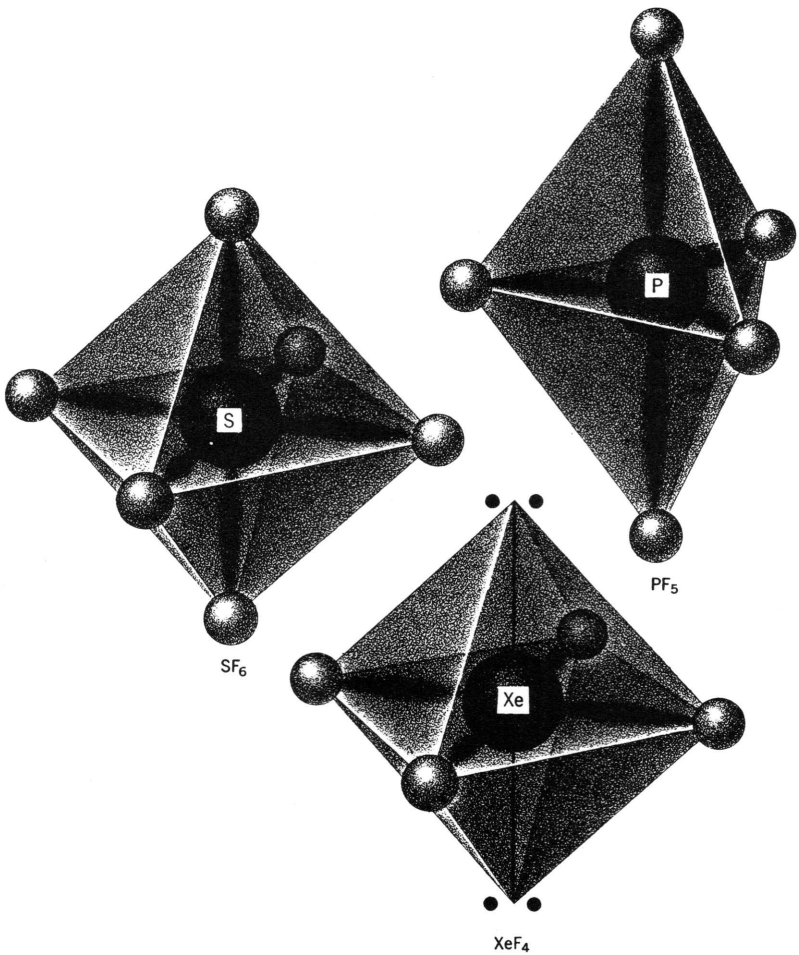


Fig. 11. Estructura de SF_6, PF_5 y XeF_4.

Promoción e hibridación. Para explicar la naturaleza de los enlaces de muchos de los elementos de $n = 2$ invocamos la promoción, es decir, la excitación de un átomo arriba de su estado basal y de la hibridación. Al hacerlo, necesitamos sólo promover los electrones a otros niveles dentro de la misma capa n. Además, si sólo están involucrados enlaces simples, se supone que tanto los electrones compartidos como los solitarios están hibridizados. El mismo *razonamiento* es útil al discutir los elementos más pesados, la diferencia aquí es que, para $n \geq 3$, participan los niveles p y d.

Un átomo de azufre en el estado basal tiene seis electrones en su capa más externa ($n = 3$) de los cuales sólo dos están desapareados y listos para unirse. Obtenemos los seis electrones desapareados requeridos para unirlos a seis átomos de flúor si ocurre la excitación a los niveles $3d$, que se muestra en la fig. 12. Por analogía con nuestra explicación anterior, esperamos que se presente la hibridación formándose los enlaces híbridos sp^3d^2. Un análisis que no podemos explicar aquí, revela que *los orbitales híbridos* sp^3d^2 *se extienden desde el átomo hasta los vértices de un octaedro circunscrito.* Este tipo de enlace llevaría a la estructura encontrada experimentalmente representada en la fig. 11.

Un átomo de fósforo en el estado basal tiene sólo tres pares de electrones desapareados, pero en el estado excitado que se muestra en la fig. 12, tiene cinco electrones desapareados y puede formar cinco enlaces con átomos de flúor. Otra vez, esperamos que ocurra la hibridación con formación de los enlaces híbridos sp^3d. De nuevo, el análisis revela que los *orbitales híbridos* sp^3d *se dirigen desde el átomo hasta los vértices de una bipirámide trigonal circunscrita;* los enlaces concuerdan con la estructura de la fig. 11.

Con el xenón, aparece otro rasgo característico familiar. Una promoción como la indicada en la fig. 12 permite la formación de cuatro enlaces con el flúor. Sin embargo, para los compuestos de elementos $n = 2$ con pares de electrones solitarios tales como el agua y el amoníaco, los pares solitarios, al igual que los pares compartidos, ocupan orbitales híbridos. Y así, suponemos que los seis pares de electrones que están alrededor del átomo de xenón ocupan orbitales sp^3d^2 dirigidos

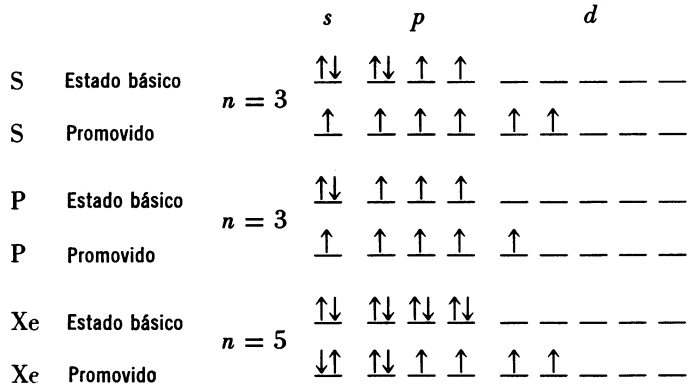
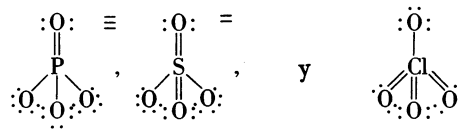


Fig. 12. Estados promovidos del azufre, fósforo y xenón.

hacia los vértices, de un octaedro. Si la repulsión de los pares solitarios es más marcada que la de los pares compartidos, los pares solitarios estarán en lados opuestos del átomo central y resultará la estructura que se muestra en la fig. 11.†

Finalmente, observemos que, aun para aquellas moléculas de dos elementos $n \geqslant 3$ que siguen la regla del octeto, los niveles *d* pueden participar en los enlaces. Por ejemplo, se ha encontrado que los grupos $PO_4^{\equiv}$, $SO_4^{=}$ y ClO_4^{-} tienen enlaces de longitud excepcionalmente corta. Si contribuyen estructuras que comprenden la participación del nivel *d*, tales como:



a un híbrido de resonancia, las distancias resultantes se acortarán. No obstante, no se requiere de tal descripción, pues la geometría no es la única que explicará las distancias excepcionalmente cortas de los enlaces.

RESONANCIA

El concepto de resonancia. Podemos olvidarnos de la resonancia, si queremos suprimir las estructuras de Lewis y representar la de todas las moléculas con diagramas de nubes de carga. Pero, entonces, ¿cuáles son las guías usadas para pronosticar, por ejemplo, la estructura del CCl_4? Si suprimimos las estructuras de Lewis, nos estamos separando del más simple y efectivo camino para predecir las estructuras de moléculas simples. Es cierto, que una sola estructura de Lewis no es siempre correcta. Por ejemplo, una sola estructura de Lewis para el NO_3 (pág. 117) es incorrecta, en tanto que sugiere que un enlace particular N—O es doble y los restantes son simples. Pero, cuando ocurre tal desacuerdo, queda el hecho de que se puede escribir más de una estructura razonable, según Lewis. La experiencia ha demostrado que cuando esto ocurre, la estructura de la molécula no corresponde a ninguna de las estructuras de Lewis, sino que tiene las propiedades de todas ellas. De hecho, se obtendra una representación verdadera de la distribución de la nube con carga verdadera si tomamos una exposición fotográfica múltiple en la que el diagrama de nube con carga de cada estructura lógica de Lewis fuera una exposición (de hecho, se necesitaría retocar un poco esta representación, debido a efectos similares a los razonados en la pág. 113). En el lenguaje de la mecánica cuántica, decimos que cada estructura de Lewis es una forma que contribuye a un híbrido en resonancia, que representa la verdadera estructura de la molécula.

† La explicación teórica del enlace en los compuestos (descubiertos en 1962) de los gases raros o nobles es, sin lugar a duda, una interrogante para la cual aún no hay respuesta. Aunque la representación de la promoción-hibridación tiene éxito al explicar la geometría de estos compuestos, otros aspectos de su estructura sugieren una explicación por medio de orbitales moleculares con escasa participación de los electrones *d*.

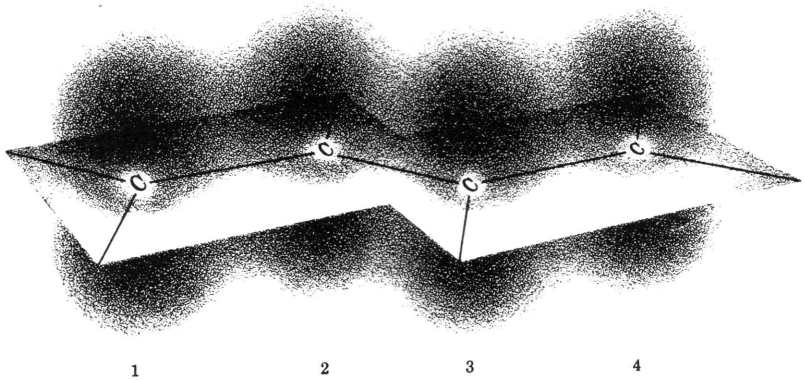
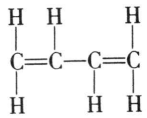


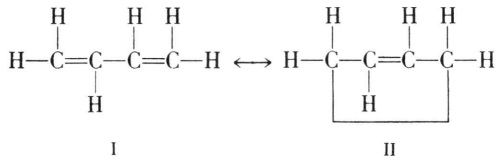
Fig. 13. Butadieno-1.3.

Resonancia. La magnitud de los efectos de la resonancia depende de la naturaleza de las estructuras que contribuyen al híbrido en resonancia. Algunas veces una estructura parece mucho más lógica que otras; en ocasiones todas las estructuras son equivalentes. En esta sección queremos considerar el efecto de similitud y el número de formas contribuyentes sobre el híbrido resultante.

Si una molécula de hidrocarburo tiene alternadamente enlaces dobles y sencillos de carbono-carbono, como en el butadieno-1,3,



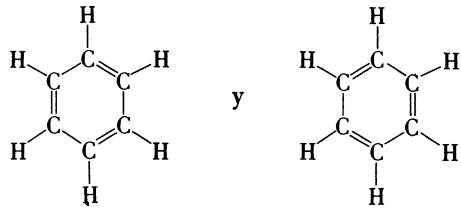
resulta que todos los átomos de la molécula están en el mismo plano. Este tipo de enlace en el que se alternan los enlaces sencillos y dobles se llama *conjugación.* Esto conduce a una estructura especialmente estable. La estructura de Lewis para el butadieno, dada anteriormente, sugiere que la nube electrónica es doblemente densa entre los átomos de carbono 1 y 2 que entre los átomos de carbono 2 y 3. Si consideramos la distribución de la nube electrónica para la hibridación sp^2 con la superposición de los orbitales p se llega a una conclusión diferente. En la fig. 13, hemos indicado mediante líneas los enlaces sp^2 del butadieno-1,3, y hemos esquematizado la distribución electrónica para los orbitales p. Este dibujo sugiere que la concentración de la nube electrónica entre los átomos de carbono 1 y 2 no es mucho mayor que la que hay entre los átomos 2 y 3. Para incluir este aspecto del enlace en una estructura de Lewis, tenemos que indicar la estructura como el híbrido de resonancia,



I II

La molécula resultante es una superposición de estas dos formas, las cuales no contribuyen igualmente a la estructura; la molécula real se parece bastante a la forma I, que es más estable.

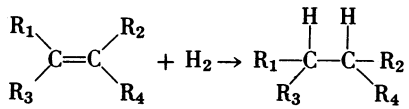
El benceno forma una molécula conjugada en la que las dos formas que contribuyen a la resonancia son de igual importancia. Esto es de esperarse ya que los enlaces son idénticos en las dos formas.



Siempre que se presenta la resonancia, los enlaces en la molécula real son más fuertes de lo que debería esperarse con base en cualquiera de las estructuras contribuyentes de Lewis. Cuanto más semejantes son las formas contribuyentes y mayor su número, más fuertes serán los enlaces verdaderos y mayor la estabilidad de la molécula. Las formas que contribuyen a un híbrido de resonancia difieren sólo en la posición de los electrones; la posición de los núcleos es la misma en todas las formas contribuyentes así como el número de electrones apareados.

Energía de resonancia. En los cálculos de energía de enlace del capítulo anterior, encontramos que la energía requerida para romper un enlace sencillo carbono-carbono es cerca de 83 kcal. Como una hipótesis, cabría esperar que la energía de un doble enlace fuera dos veces más grande, es decir, 166 kcal. En realidad, los estudios de diferentes reacciones muestran que la energía del doble enlace ordinario es cerca de 147 kcal. Así, si imaginamos que la ruptura de un doble enlace se produce en dos pasos consecutivos, la ruptura de la primera mitad del enlace requiere 64 kcal, y la de la segunda mitad 83 kcal, la energía del enlace sencillo carbono-carbono.

Todos los enlaces dobles carbono-carbono experimentan la reacción

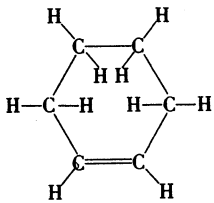
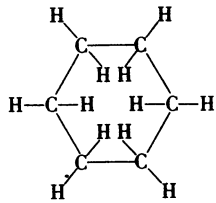
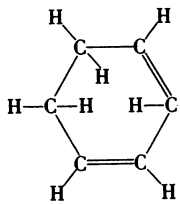
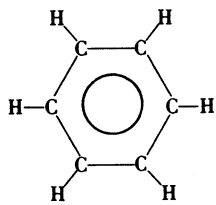


en presencia de un catalizador. En la reacción, R_1, R_2, R_3, R_4 indican cualquier grupo. Podemos calcular la energía † liberada en esta reacción como sigue:

$$-\Delta E_b = 2E_{C-H} - E_{H-H} - E_{C=C}$$

† La energía se manifiesta como trabajo y calor; para las reacciones tratadas en este capítulo casi toda la energía aparece como calor.

TABLA 4. Calores de hidrogenación

Olefina	Producto	ΔH (kcal)
propano	propano	−29.7
buteno-1	butano	−30.0
penteno-1	pentano	−30.0
hexeno-1	hexano	−30.0
butadieno-1,3	buteno-1	−27.0
 ciclohexano	 ciclohexano	−28.6
 ciclohexadieno-1,3	ciclohexano	−55.4
 benceno	ciclohexano	−49.8

en donde $E_{\text{C=C}}$ corresponde a la energía de enlace de la primera mitad del doble enlace. A partir de la tabla de las energías de enlace (pág. 124) encontramos que deberían liberarse cerca de 30 kcal de energía. En la tabla 4 tenemos una lista de los calores de hidrogenación para hidrocarburos olefínicos. Sólo los cuatro primeros, C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10} y C_6H_{12}, contienen enlaces dobles aislados; para éstos, la concordancia con los valores experimentales es excelente. El calor liberado cuando se hidrogena uno de los enlaces dobles del butadieno es 3 kcal menor que el valor calculado sobre la base de la estructura de la forma contribuyente principal. Esto significa que el doble enlace en el butadieno es 3 kcal más fuerte que lo esperado, si se desecha la posibilidad de resonancia. Esta energía extra es llamada *energía de resonancia*.

La fuerza de un doble enlace en una olefina cíclica como el ciclohexano es diferente de la que se tiene en una olefina de cadena lineal. Así, en la tabla 4 encontra-

mos que el calor liberado para la hidrogenación del ciclohexano es sólo 28.6 kcal. El calor liberado cuando reacciona el doble de hidrógeno con los dos enlaces dobles del ciclohexadieno-1,3, debería ser casi el doble, ó 57.2 kcal. El calor liberado que se ha medido es aproximadamente 2 kcal menor que éste. Basándonos en los cálculos de energía de enlace, la hidrogenación total de una de las formas contribuyentes (ciclohexatrieno-1,3,5) del híbrido del benceno con tres moléculas de hidrógeno, debería liberar 85.8 kcal. En este caso (tabla 4), hay una discrepancia de 38 kcal; de donde la resonancia hace al benceno 36 kcal más estable de lo que podríamos esperar con base a una estructura simple de Lewis.

El diagrama en la fig. 14 representa la estabilización por resonancia del benceno y el butadieno. En el diagrama, el butano tiene un contenido de calor menor que el buteno-1 más hidrógeno. Si reacciona el buteno-1 más hidrógeno, se desprende calor en una cantidad igual a la diferencia entre los dos niveles dibujados en la fig. 14. Así, en una aproximación cualitativa, cuanto más alto está un compuesto en este diagrama, menos estable es. Las líneas gruesas en la fig. 14 corresponden al contenido de calor que esperaríamos para las principales formas que contribuyen a la resonancia; las líneas punteadas representan valores realmente observados. A partir de este diagrama, vemos que el calor de hidrogenación del butadieno es 57 kcal, en lugar de 60 kcal, debido a que la resonancia hace al butadieno 3 kcal más estable que la forma contribuyente principal. Por otra parte, el calor de hidrogenación del benceno es 49.8 kcal, en lugar de 85.8 kcal, debido a que la resonancia hace a la molécula 36 kcal más estable que la forma contribuyente principal.

En una discusión previa (pág. 120), encontramos que no hay un enlace de par compartido perfecto en una molécula polar tal como el HCl. En otras palabras, en la fórmula (pág. 124)

$$E_{HCl} = \tfrac{1}{2}E_{H-H} + \tfrac{1}{2}E_{Cl-Cl} + 23(X_H - X_{Cl})^2$$

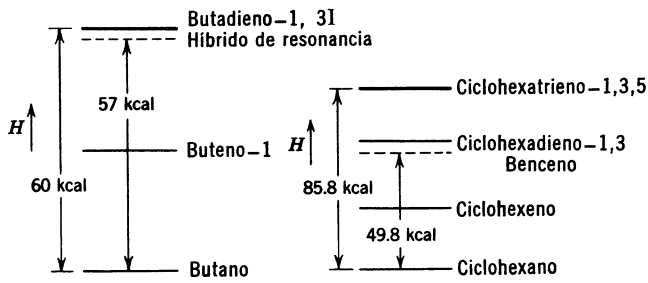


Fig. 14. Resonancia

los dos primeros términos representan la energía para un enlace covalente perfecto del tipo

$$H : \ddot{Cl} :$$

El tercer término es necesario porque no se encuentra la compartición perfecta y el átomo de cloro comparte más de lo que le corresponde de los electrones de enlace. En el lenguaje de la resonancia, decimos que el HCl es un híbrido de resonancia de las formas contribuyentes.

$$H{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:} \quad \text{y} \quad H^{+}{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}^{-}$$

I II

De acuerdo con la mecánica ondulatoria formulada en el planteo del problema, suponemos que la función de onda de la molécula es la suma de dos términos que contienen cantidades diferentes de la función de onda para las formas imaginarias I y II. La distribución electrónica resultante es una superposición en la que participan las formas I y II; en este caso particular es aproximadamente 85% I y 15% II. Esta contribución desigual de I y II podría haberse predicho debido a que los cálculos demuestran que la forma I sola es mucho más estable que la forma II, sola. Por lo tanto, el concepto de la resonancia proporciona una mejor aproximación a la distribución de la nube electrónica en una molécula que la dada por una sola estructura de Lewis. Los efectos de este tipo de resonancia son proporcionados por la fórmula para las energías de enlace. La contribución de la forma iónica al híbrido de resonancia aumenta la energía de enlace en la cantidad indicada en el tercer término de la fórmula. Así, la energía de enlace resultante para un híbrido de resonancia es mayor que la de cualquiera de las formas imaginarias contribuyentes. Cuanto más estable es la forma iónica, mayor será la diferencia en la electronegatividad del enlace, y más se reforzará el enlace por el último término.

El efecto de la estabilidad de las formas contribuyentes sobre la energía de resonancia está representado en la fig. 15. Cuanto más elevada está la energía en este diagrama, menor es la estabilidad. En dicho diagrama puede estimarse la energía para un enlace de par compartido perfecto mediante los dos primeros términos de la ecuación de energía de enlace; la energía para una molécula iónica $H^{+}Cl^{-}$, por ejemplo, puede obtenerse por los métodos expuestos en el último capítulo; la energía de resonancia Δ es el tercer término en la ecuación de la energía de enlace. En el HCl, la estabilidad de la estructura de par compartido es mucho más grande que la de la estructura iónica; de donde la diferencia en energía Δ entre la forma contribuyente y el híbrido de resonancia, RH, no es muy grande.

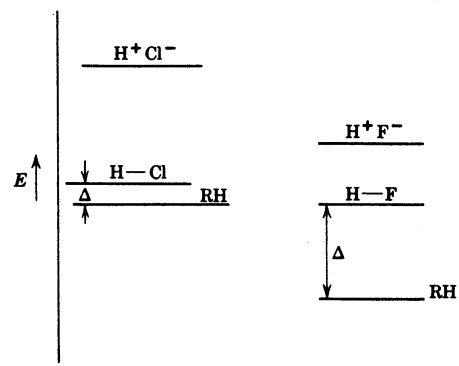


Fig. 15. Efectos de resonancia en compuestos polares.

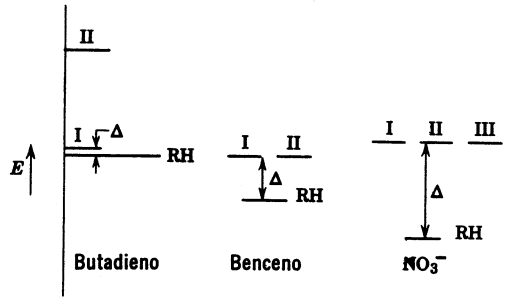


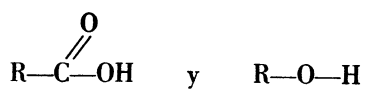
Fig. 16. Efectos de resonancia y estructuras contribuyentes al híbrido de resonancia (RH).

Para el HF, la estabilidad de la forma iónica es comparable con la de la forma covalente y la energía de resonancia es mucho más grande.

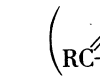
En la fig. 16 hemos indicado la energía de las formas contribuyentes y el híbrido de resonancia para el butadieno, el benceno y el ion nitrato. La primera tiene dos formas contribuyentes de diferente estabilidad y la segunda tiene dos formas contribuyentes de estabilidad idéntica; la tercera tiene tres formas (pág. 118), también idénticas en estabilidad. A partir de esta figura vemos que cuando más unidas estén las estabilidades de las formas contribuyentes, mayor será la estabilización de la resonancia. Además, a mayor número de formas contribuyentes, mayor estabilización.

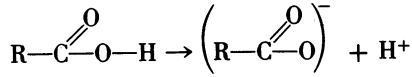
Distancias de enlace y resonancia. Siempre que la resonancia es un factor importante afecta no sólo la energía de enlace sino también la distancia de enlace. Por ejemplo, en la mayoría de los hidrocarburos, las distancias entre carbono-carbono son 1.54 Å para enlaces sencillos y 1.34 Å para enlaces dobles. Si la estructura del butadieno es verdaderamente una superposición de las dos formas antes tratadas, la distancia del enlace 1-2 debe ser mayor de 1.34 Å y la distancia del enlace 2-3 debe ser menor de 1.54 Å. Las distancias observadas son 1.35 Å y 1.46 Å, respectivamente. Para el benceno se esperaría que la resonancia hiciera que todas las distancias entre carbono-carbono fueran iguales e intermedias entre los enlaces simple y doble. Las distancias de enlace observados son de 1.40 Å.

Aplicaciones de resonancia. La utilidad del concepto de resonancia puede ilustrarse mejor con ejemplos. Hay dos clases generales de compuestos orgánicos que contienen un grupo OH:

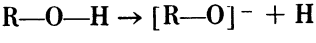


en donde R es cualquier radical parafínico. En definitiva, la primera clase de compuestos (conocidos como ácidos) fácilmente proporciona H^+ y el anión

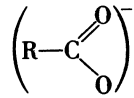
 ; la segunda clase de compuestos (conocida como alcoholes) tiene poca tendencia a proporcionar H^+ y el anión $(R—O)^-$. Quiere decir que la reacción

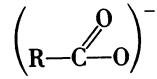


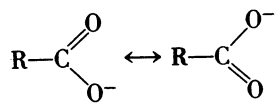
se produce fácilmente, mientras que la reacción

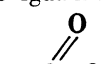


tiene poca tendencia a realizarse. El enlace O—H se rompe en ambos casos; de aquí que la única razón para que ocurra más fácilmente la primera reacción es que el ion

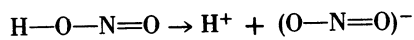


es más estable que el ion $[R—O]^-$. Esto sucede debido a que no hay razón por la que la nube de la carga electrónica en un enlace C—O fuera más densa que en el otro; por lo tanto, el ion  es un híbrido de resonancia de

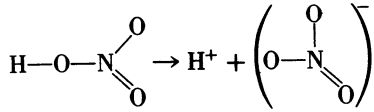


De otro modo: la mitad del exceso de carga negativa reside igualmente en cada átomo de oxígeno. Es esta estabilización la causa de que  sea un ácido, aunque R—O—H no lo sea.

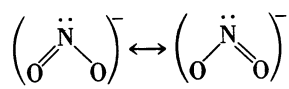
Proporcionan otro ejemplo el HNO_2 y el HNO_3, ambos son ácidos, por lo que experimentan las siguientes reacciones.

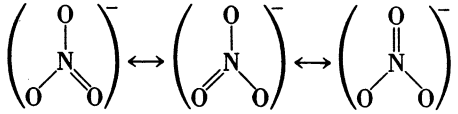


y



En este caso los dos iones se hallan estabilizados por resonancia; las formas contribuyentes son



y 

Como el anión NO_3^- tiene el número más grande de formas contribuyentes estables, la estabilización por resonancia es más grande. Así concluimos que el HNO_3 funcionará como una mejor fuente de H^+, por ser un ácido más fuerte que HNO_2. Esta conclusión está de acuerdo con los hechos experimentales.

PROBLEMAS

1. Supóngase que la regla del octeto es válida universalmente, y escríbanse estructuras razonables para los siguientes compuestos:

(*a*) CH_5P (*b*) CH_4Se
(*c*) CH_6Si (*d*) CH_3P
(*e*) CH_4Si (*f*) CH_2Se
(*g*) CH_2Se_2 (*h*) CH_2OSe

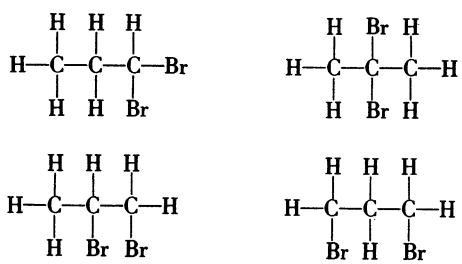
Supóngase en cada caso que el elemento diferente del hidrógeno está unido al átomo de carbono. Indíquense los ángulos de enlace H-C-X esperados.

2. Formúlense las estructuras de tres compuestos que contengan dos átomos de carbono que pudieran concebirse como formados por la acción del oxígeno sobre el etano. Indíquense los ángulos de enlace esperados para estos compuestos.

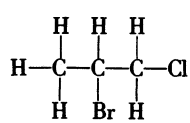
3. Indíquense las estructuras de todas las olefinas de cadena recta con la fórmula C_5H_{10}. (*Resp.* penteno-1; *cis*-penteno-2; *trans*-penteno-2.) Indíquense sólo estructuras diferentes y especifíquense todos los ángulos de enlace.

4. Indíquense las estructuras de todas las diolefinas estables de cadena recta con la fórmula C_5H_8. Indíquense sólo moléculas diferentes y especifíquense todos los ángulos de enlace.

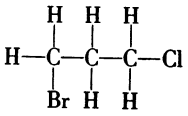
5. Se formó un compuesto por la sustitución de dos átomos de hidrógeno por dos átomos de bromo en el propano. Escríbanse las estructuras de las moléculas posibles formadas.

Resp. 

6. Si indicamos la estructura de una molécula como



la especificación es incompleta. Mientras que la especificación es completa para la molécula,

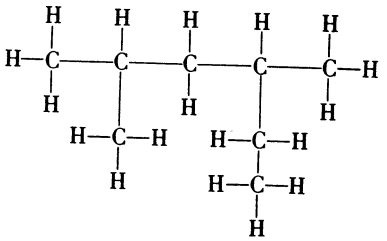


Explíquese esto con detalle. Sugerencia: Dibújese una imagen tridimensional de los átomos de carbono centrales.

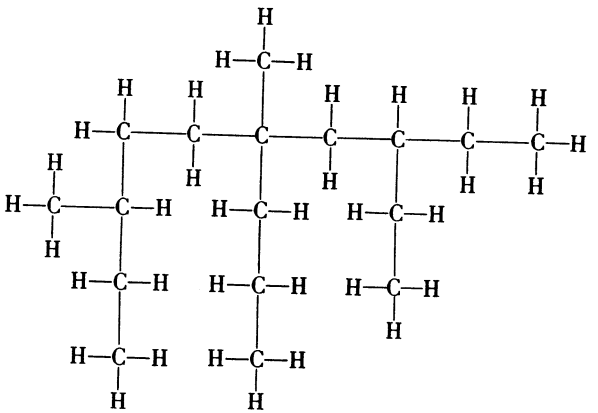
7. ¿Cuál de los isómeros de la olefina de cadena lineal C_6H_{12} existiría a temperaturas ordinarias en las formas *cis* y *trans*?

8. Dénse los nombres de los hidrocarburos siguientes. (Ver apéndice F.)

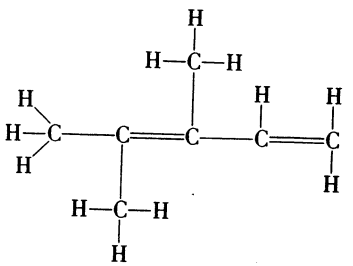
(*a*)



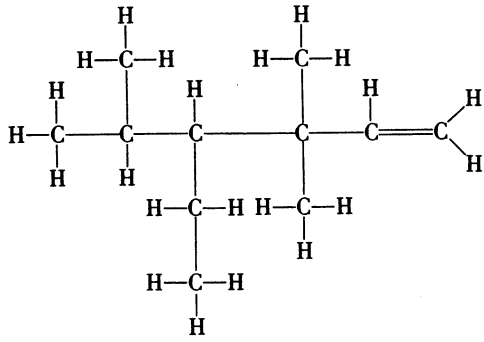
(*b*)



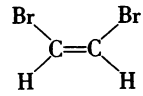
(*c*)



(*d*)



(*e*)



Resp. *(a)* 2.4-dimetilhexano; *(e)* *cis*-1,2-dibromoetileno.

9. Póngase la fórmula estructural para: *(a)* *trans*-1-bromo-2-cloroeteno; *(b)* 1,3-dimetilciclopenteno; *(c)* cicloheptadieno-1,3; *(d)* 3,3,4-trimetil-4-etilheptino-1; *(e)* 5,5-dietilheptadieno-1,3. (Ver apéndice F.)

10. Indíquense los nombres y fórmulas de todos los isómeros de hexeno y el heptano. (Ver apéndice F.)

***11.** Estímese la energía requerida en kilocalorías sobre la base de los datos siguientes: por mol (1 ev = 23 kcal/mol) para formar las moléculas iónicas H^+F^- y H^+Cl^-.

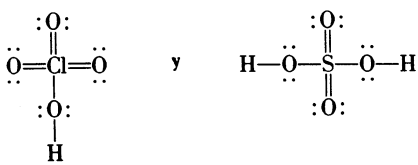
	I_z, ev	E_a, ev	Radio iónico
F	17.4	3.6	1.33
Cl	13.0	3.8	1.61
H	13.6		0

(Ver los cálculos para la molécula Na^+Cl^- en el capítulo precedente.) A partir de los primeros dos términos de la ecuación de la energía de enlace, calcúlese la energía de enlace esperada para un enlace perfecto de par compartido en el HCl y el HF. Sobre la base de estos dos cálculos, indíquese si la resonancia que involucra la forma iónica contribuyente es más importante en el HF o en el HCl. Explíquese.

12. Los compuestos $HClO_4$ y H_2SO_4 son ácidos, por lo que se refiere a que experimentan en solución las reacciones siguientes

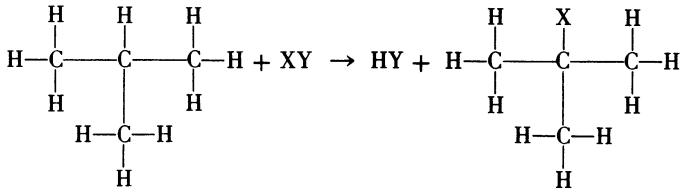
$$H_2SO_4 \rightarrow HSO_4^- + H^+$$
$$HClO_4 \rightarrow ClO_4^- + H^+$$

A menudo sus estructuras se escriben:



Si éstas son sus estructuras, ¿se puede predecir, basándose en la resonancia, cuál se disociaría más fácilmente para formar un ión hidrógeno? (es decir, ¿cuál sería el ácido más fuerte?)
Resp. $HClO_4$.

13. Calcúlese el calor de la reacción:



para XY = Cl_2, Br_2 e I_2.

14. Repítase el problema 13, para la reacción de sustitución con H_2SO_4.

15. El ion Ni^{+2} se forma con la pérdida de los electrones 4*s*. Forma la molécula $Ni(CN)_4^=$ en la que el ion de cianuro proporciona el par de electrones de enlace. La molécula es planar, con el átomo de níquel al centro y el ion cianuro en los vértices de un cuadrado. Especule acerca del enlace.

16. Se han formado compuestos de los gases raros argón, kriptón, xenón y radón. De acuerdo con nuestra explicación de los compuestos del xenón, ¿esperaría usted que hubiera compuestos del neón y el helio?

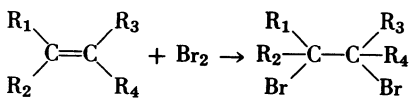
17. El xenón forma XeO_3. Piense acerca del enlace y sugiera la estructura.

18. Suponga que un derivado del metano forma isómeros ópticos, digamos C(X)(Y)(Z)(W), fuera plano. ¿Formaría, de todos modos, imágenes en el espejo no superponibles, es decir, isómeros ópticos?

19. Suponga que fue posible conservar la estructura octaédrica y sustituir cualquiera de los átomos de flúor en el SF_6. ¿Cuáles de los siguientes compuestos formarían isómeros? SF_5Cl, SF_4Cl_2, SF_3Cl_3, SF_2Cl_4, $SFCl_5$, SCl_6? Enliste todos los isómeros para una fórmula dada (incluya cualquiera de los isómeros ópticos, si existen).

20. Enliste todos los isómeros del $SF_3(Cl)(Br)(I)$, compuesto que no se ha preparado aún, pero que se le supone una estructura octaédrica (asegúrese de no poner el mismo dos veces). ¿Hay isómeros ópticos? Si es así, ponga sus estructuras.

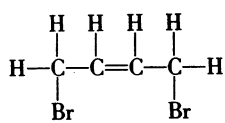
21. Sin un catalizador, el Br_2 no reacciona fácilmente con los hidrocarburos saturados. El bromo reaccionará, en general, fácilmente con los compuestos insaturados en el doble enlace, por ejemplo



Por consiguiente, un mol de bromo reacciona con el butadieno-1,3, así:

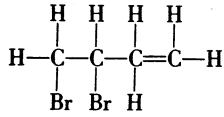
$$C_4H_6 + Br_2 \rightarrow C_4H_6Br_2$$

Los productos que se forman con una mezcla de los siguientes:



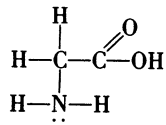
y

y

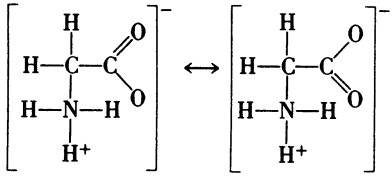


Relacione esto con la estructura del butadieno-1,3.

22. La estructura del aminoácido glicina, $C_2H_5NO_2$, se escribe en las formas siguientes:

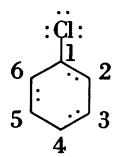


y



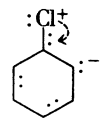
Es incorrecto decir que la primera estructura y las dos últimas son formas que contribuyen a un solo híbrido de resonancia. ¿Por qué?

***23.** En la reacción del bromo con el compuesto



(Sólo se muestra una forma para el anillo del benceno; los electrones *p* se representan por puntos.)

el átomo de bromo sustituye un átomo de hidrógeno en la posición 2, 4 ó 6. Se cree que esto ocurre porque el híbrido se forma a través de formas contribuyentes tales como:



Es necesario el desplazamiento de electrones en el anillo para cumplir con la regla del octeto. En esta forma, el híbrido resultante tiene una ligera carga negativa en la posición 2. El bromo se divide formando Br^+ y Br^-, el Br^+ se une al átomo de carbono 2 y el Br^- se une al protón de esta posición, para formar HBr. ¿Puede este argumento explicar la reacción en las posiciones 4 y 6?

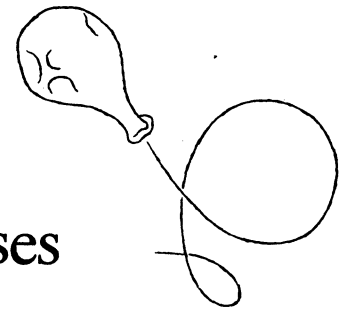
24. Si en lugar de Cl estuviera el grupo unido al benceno, la reacción es más lenta y la sustitución del bromo ocurre en las posiciones 3 y 5. ¿Puede explicar esto?

25. Pronostique la estructura del IF_5.

26. Los compuestos ClO_2 y ClO_3 son moléculas con un número impar de electrones. Indique sus estructuras y no pase por alto la resonancia.

27. Siempre hemos mostrado sólo dos formas que contribuyen al híbrido en resonancia para el benceno. Se pueden escribir otras formas importantes que también contribuyen. Escriba tres de éstas.

7



Naturaleza de los gases

ESTADOS DE LA MATERIA

Todos estamos familiarizados con los sólidos, líquidos y gases. Los sólidos tienen su propia forma específica, y un peso definido de materia sólida ocupa un volumen definido, prescindiendo de su forma. Los líquidos, por otro lado, adoptan la forma de su recipiente, aun cuando un peso dado de líquido ocupa siempre el mismo volumen. A diferencia de estos dos, los gases siempre llenan completamente el recipiente; de aquí, que tanto la forma como el volumen de un peso dado de gas, también cambie con el recipiente.

La experiencia diaria nos ofrece ejemplos de cada uno de los tres estados de la materia. El hierro, el hielo y las piedras son sólidos; el agua, el alcohol y la leche son líquidos. Estos estados de la materia son más evidentes, porque son visibles. Los gases, como el aire y el vapor, no son tan evidentes, porque son invisibles y menos sustanciales. Pero el vapor, de agua y el hielo, tienen masa, y ambos están compuestos de moléculas de H_2O.

La mayoría de las sustancias pueden coexistir en los tres estados físicos. Por ejemplo, a $-210°C$, un recipiente cerrado, lleno de nitrógeno (el principal constituyente del aire), contiene un gas, un líquido y un sólido. Como el sólido es el más denso, está en el fondo del recipiente y se hallará cubierto por el líquido menos denso. Sobre el líquido, hay nitrógeno gaseoso a una presión correspondiente a la del aire a una altitud de unos 15 kilómetros. La masa de 1 cm^3 difiere enormemente en cada uno de estos tres estados de la materia; para el sólido, el líquido, y el gas, la masa es 1.03 g, 0.81 g y 0.0007 g, respectivamente. Podemos calcular, para cada estado, el volumen promedio por molécula en la tabla de pesos atómicos. Si suponemos que cada molécula es confinada en un cubo, la longitud del lado de estos cubos sería: 3.56 Å para el sólido, 3.86 Å para el líquido y 40 Å para el gas. Se ha establecido por otros métodos que el diámetro efectivo de la molécula de N_2 (la cual es realmente una esfera deformada) es 3.6 Å; de aquí que, en un sólido o líquido, las moléculas individuales se tocan, mientras que en un gas, solamente el 0.1% del volumen está ocupado por moléculas, el 99.9% del volumen es espacio vacío.

Finalmente, consideremos la elasticidad de estas tres formas de nitrógeno. Los sólidos son bastante rígidos. Si ponemos un trozo de 1 000 cc de nitrógeno sólido en un cilindro y elevamos la presión a 1 000 atm, el volumen disminuirá hasta unos 990 cc. Un valor semejante se obtendría para un líquido. Pero para un gas el volumen final será 1 cc. ¡El cambio sería mil veces mayor! Por eso los gases, que son casi espacio vacío, tienen mucha mayor compresibilidad que los líquidos o los sólidos, que llenan casi todo el espacio.

LEY DE LOS GASES IDEALES

Nota histórica. Se han desarrollado teorías para satisfacer una necesidad creada por las observaciones experimentales. Una vez desarrolladas, tales teorías llevan a nuevos conceptos y sugieren nuevos experimentos, cuyos resultados pueden llevar a un perfeccionamiento de la teoría. Esta interrelación de la teoría y experimentación es esencial para el desarrollo de la ciencia. Pero, como uno de los propósitos de la teoría es coordinar hechos, con frecuencia es más sencillo presentar primero la teoría, y después los hechos. Este enfoque es antihistórico y puede originar interpretaciones incorrectas. Para tener una perspectiva apropiada debemos recordar que las observaciones funcionan simultáneamente como partera y enterrador, para las teorías; en la jerarquía de la ciencia, los hechos comprobados dominan sobre las teorías.

A través de la mayor parte de este libro seguimos un enfoque antihistórico, en el que primero se presenta la teoría y después se usa para coordinar las observaciones experimentales. Sin embargo, la naturaleza de los gases es tal, que podemos usar ventajosamente el procedimiento histórico e ilustrar el curso natural de los acontecimientos científicos; primero, la regularidad observada empíricamente; luego, la teoría coordinadora.

Propiedades de los gases. Para poder citar los resultados empíricos primero enunciaremos las mediciones de presión, volumen, temperatura y la cantidad de gas. Relacionaremos la cantidad de gas a su masa y la temperatura a una escala centígrada arbitraria (apéndice A). La presión y el volumen se pueden medir convenientemente encerrando una cantidad dada de gas en un cilindro tal como el que se muestra en la fig. 1*a*. Este cilindro combina un pistón libre de fricción, que no pesa ni permite el paso del aire. Debajo del pistón está el gas que se va a medir; arriba del pistón no hay ningún gas, todo es vacío. El peso sobre el pistón se puede ajustar de tal manera que el pistón no se mueva. Cuando se hace esto, la presión del gas que empuja hacia arriba es exactamente igual a la presión (peso ÷ área del pistón) que empuja hacia abajo. El volumen del gas es el volumen del cilindro que queda abajo del pistón. La temperatura se puede ajustar poniendo el cilindro en un baño de agua o aceite caliente a la temperatura deseada. Para aumentar la presión sobre el gas, se agregan pesas al pistón; para disminuir la presión del gas, se quitan las pesas del pistón.

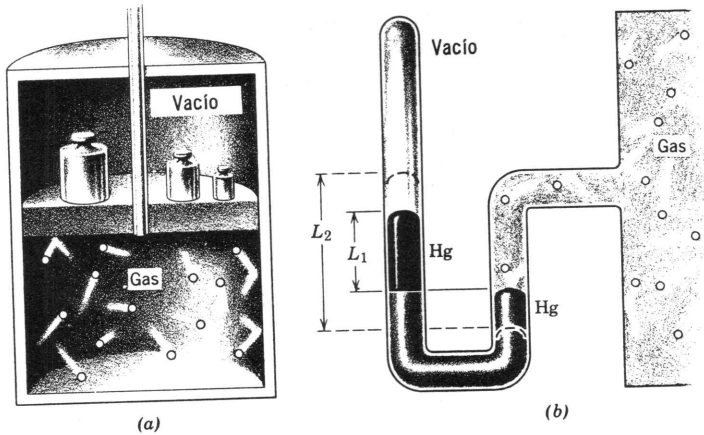


Fig. 1. Manómetro.

Es difícil construir un pistón, sin fricción, sin peso y cerrado herméticamente al paso del aire, y también es difícil añadir o quitar pesas en el vacío. Por estas razones, las presiones de gas se miden generalmente con el instrumento que se muestra en la fig. 1*b*, un *manómetro.* Consiste en un tubo en forma de U, parcialmente lleno con un líquido no volátil. Un lado del tubo en U se conecta al gas; el otro lado se cierra y se le hace el vacío. La fig. 1*b* muestra el nivel del líquido en el tubo en U. La porción sombreada de la fig. 1*b* no ejerce ninguna fuerza sobre el gas, ya que los pesos de líquido en ambos lados del tubo de U, que están empujando hacia abajo, son iguales, por lo que funciona como un pistón sin fricción, sin peso y que no permite el paso de aire. La parte oscura ejerce una fuerza sobre el "pistón" igual a su peso; esta parte funciona como los pesos de la fig. 1*a*. Si se aumenta la presión del gas, el nivel del tubo en U se reajusta hasta los niveles indicados por las líneas punteadas y el peso efectivo automáticamente cambia del correspondiente a L_1 al correspondiente L_2. Así, con este dispositivo, se añaden "pesas" al "pistón" automáticamente. Este es el método que se usa generalmente para medir la presión.

Si el tubo en U es un cilindro de área transversal A, el peso correspondiente a L_1 es AL_1d, donde d es el *peso* por unidad de volumen de líquido; la presión (fuerza/unidad del área) es L_1d. Así, la presión es directamente proporcional a la altura neta de la columna de líquido que soporta el gas. La presión normal del aire es 1.033 kg/cm^2 (14.7 lbs/plg.^{2}), ésta corresponde a una columna de mercurio de 760 mm de altura. Ordinariamente, la presión de un gas se expresa como un múltiplo de la presión normal atmosférica, en atmósferas (atm), o en términos de la altura de la columna de mercurio que soportará, en mm de Hg. Así, una presión de 29.4 lbs/plg.^{2} es una presión de 2 atm o 1 520 mm Hg.

Es necesario distinguir entre peso (una fuerza) y masa. La densidad del mercurio es 13.6 g/cm^3. Así, un cm^3 de mercurio tiene una masa de 13.6 g. El peso, la fuerza ejercida por

la gravedad, se expresa en dinas y se obtiene multiplicando la masa por la aceleración estándar de la gravedad 980 cm/seg^{-2}. La fuerza ejercida por 1 cm^3 de mercurio es $980 \times 13.6 = 13.3 \times 10^3$ dinas; esto es, el peso de 1 cm^3 de mercurio.

Resultados experimentales. Considérese un peso dado a de un gas A encerrado en un cilindro a una temperatura t. Si la presión del gas aumenta, el volumen disminuye. En 1662 Boyle estableció que este comportamiento se puede representar con la ecuación:

Ley de Boyle

$$PV = g_A(w, t) \tag{1}$$

en donde $g_A(w, t)$ es una función de w y t (apéndice B) y se hace constante para un determinado peso de gas a una temperatura dada. El índice A está ahí para recordarnos que el valor $g_A(w, t)$ es diferente para cada gas diferente; es decir, si usamos el mismo peso de un gas B a la misma temperatura, el producto PV es una constante diferente. La fig. 2 muestra una gráfica de P contra V de acuerdo con la ley de Boyle.

Tomando cantidades mayores o menores de gas A, es decir, variando w, podemos establecer que la presión a un volumen y una temperatura dadas es proporcional a la cantidad de gas presente. Consecuentemente, escribimos:

$$P = \frac{g_A(w, t)}{V} \equiv w \frac{f_A(t)}{V} \tag{2}$$

donde $f_A(t)$ es una función de la temperatura.

Ley de Charles. A fines del siglo dieciocho, Charles y Gay-Lussac estudiaron cómo variaba el volumen con la temperatura cuando se fijaba la presión y la cantidad de gas. Encontraron que el volumen variaba linealmente con la temperatura. En otras palabras, en términos de la ec. 2.

Ley de Charles

$$V = \frac{wf_A(t)}{P} = \frac{w}{P} C_A \cdot (t + t_0) \tag{3}$$

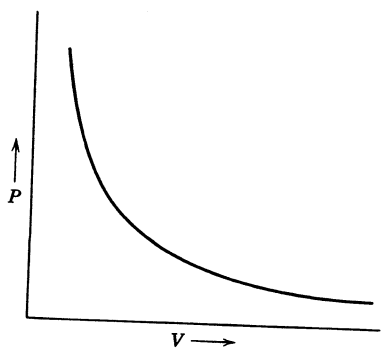


Fig. 2. Ley de Boyle.

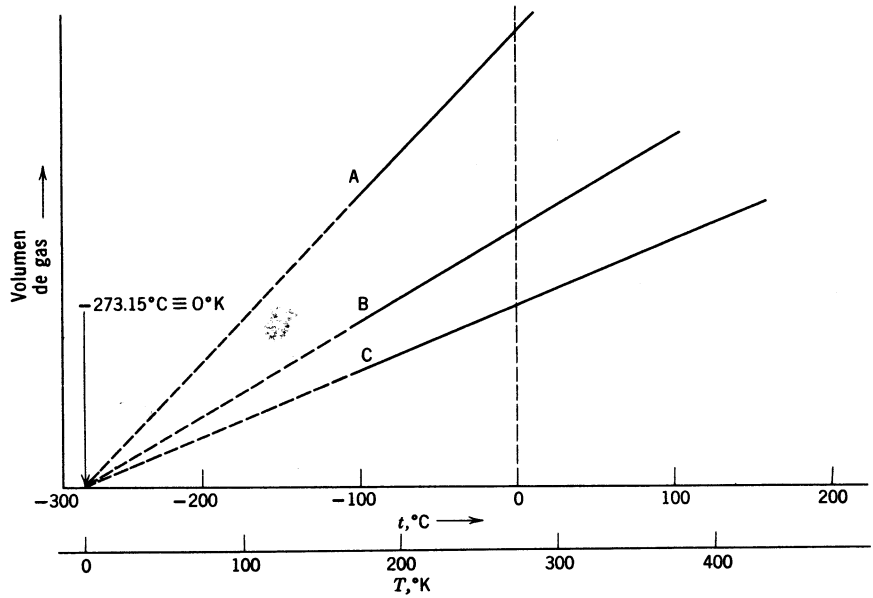


Fig. 3. Ley de Charles.

donde C_A es una constante que depende del gas. La fig. 3 muestra una gráfica de datos experimentales que está de acuerdo con la Ley de Charles y Gay-Lussac para varios gases.

La extrapolación de las gráficas rectilíneas a temperaturas bajas, en donde no se tienen datos experimentales, revelaron que aparentemente el volumen se hace cero a −273.15°C para todos los gases. Por consiguiente, podemos escribir nuevamente la Ec. (3) como sigue:

$$V = \frac{w}{P} C_A \cdot (t + 273.15) \equiv \frac{w}{P} C_A \cdot (T) \qquad (4)$$

en donde T es una nueva escala de temperatura llamada la escala Kelvin.

La ley de Gay-Lussac y el principio de Avogadro. En 1808 Gay Lussac descubrió que, cuando se efectúa una reacción entre gases como

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

a una temperatura y presión fijas, los volúmenes de los gases que reaccionan lo hacen en una relación de números enteros sencillos. Esto lo interpretó Avogadro (1811) como que los volúmenes de los gases estaban en relación más directa con el número de moléculas que con sus pesos. Él postuló que volúmenes iguales de gases diferentes a la misma temperatura y presión contienen igual número de mo-

léculas. Por consiguiente el peso del gas, w dividido entre el peso de una molécula, m es igual a N, el número de moléculas. Por ello la Ec. (4) puede también escribirse como

$$\frac{PV}{(C_A m)T} = \frac{w}{m} = N$$

Si, la temperatura, la presión y el volumen son iguales, N es igual para cualquier gas, entonces $C_A m$ debe ser la misma constante, k, para cualquier gas. Consecuentemente, podemos escribir

$$PV = NkT \qquad (5a)$$

Si N_0 es el número de moléculas que hay en un mol, la Ec. ($5a$) se puede expresar como

$$PV = \frac{N}{N_0} N_0 kT = nRT$$

donde $R \equiv N_0 k$ y n es el número de moles de gas. La ecuación $5b$ es la expresión más común de la ley del gas ideal.

La constante R de la Ec. $5b$ se conoce como la constante de los gases y es la *misma para todos*. Su valor depende de las unidades usadas para P y V. La tabla 1 proporciona valores usuales para R junto con las unidades correspondientes. La constante N_0, llamada número de Avogadro, se determina por otros métodos y su valor es 6.02252×10^{23} moléculas/mol. La constante k de la Ec. $5a$ se llama constante de Boltzmann, y su valor es $R \div 6.02252 \times 10^{23}$ en las unidades deseadas; por lo tanto, es la constante de los gases por molécula.

Ley de Dalton. En 1801 Dalton encontró que si se mezclan dos o más gases inertes entre sí, la presión total es la suma de las presiones que tendrían si cada gas estuviera solo en el recipiente. Si representamos la presión que aisladamente ejerce

TABLA 1. La constante de los gases

R	Unidades
0.082054	$\frac{\text{atm. litro}}{\text{mol °K}}$
82.055	$\frac{\text{atm. cm}^3}{\text{mol °K}}$
8.3143	$\frac{\text{julio}}{\text{mol °K}}$
8.3143×10^7	$\frac{\text{ergios}}{\text{mol °K}}$
1.987	$\frac{\text{cal}}{\text{mol °K}}$

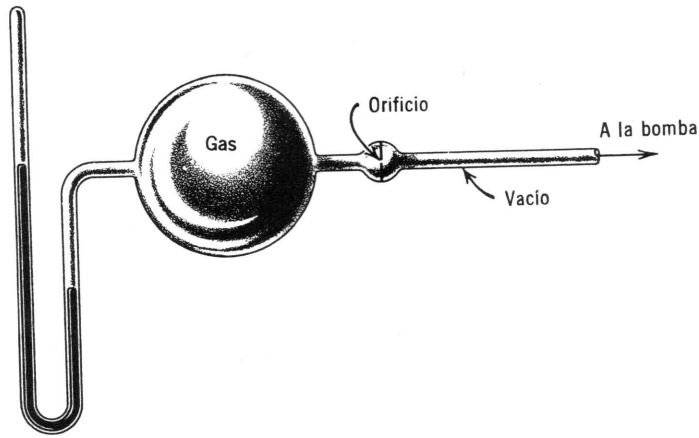


Fig. 4. Aparato de difusión.

cada gas sobre el recipiente por P_A, P_B, P_C, etc., y usamos P para la presión total, podemos escribir

Ley de Dalton
$$P = P_A + P_B + P_C + \ldots$$

Ley de Graham. Los gases se expanden hasta llenar un vacío. Podemos estudiar la velocidad con que esto ocurre con el aparato representado en la fig. 4. En este aparato, se puede determinar la velocidad con que disminuye la presión. Thomas Graham realizó experimentos similares en 1846 y estableció que para todos los gases a la misma temperatura y presión, la velocidad de difusión en el mismo aparato es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular. Por tanto, la Ley de Graham se expresa como sigue:

$$\text{Velocidad de difusión} \equiv \left(\frac{dN}{dt}\right)_I = \frac{\beta}{\sqrt{M_I}} \equiv \frac{\alpha}{\sqrt{m_I}}$$

donde α y β son constantes de proporcionalidad, N es el número de moléculas en el bulbo, M_I es el peso molecular del gas y m_I, es la masa de una molécula individual de gas. De lo anterior se deduce que, si comparamos las velocidades de dos gases diferentes, I y II, obtenemos:

Ley de Graham
$$\frac{\left(\frac{dN}{dt}\right)_I}{\left(\frac{dN}{dt}\right)_{II}} = \sqrt{\frac{M_{II}}{M_I}} = \sqrt{\frac{m_{II}}{m_I}}$$

APLICACION DE LA LEY DE LOS GASES IDEALES

La ley de los gases se puede escribir como sigue

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

en donde los subíndices 1 y 2 se refieren a las condiciones inicial y final. Normalmente, tratamos con problemas en los que $n_1 = n_2$, así, que podemos trasponer esta ecuación formando

$$V_2 = V_1 \times \frac{T_2}{T_1} \times \frac{P_1}{P_2}$$

Es decir, que para calcular el volumen V_2, multiplicamos V_1 por la relación de presiones y temperaturas. En esta forma las relaciones correctas, o sea, P_1/P_2 contra P_2/P_1, son consecuencia de la situación física. Si las unidades en las relaciones son absolutas y consistentes, las unidades se cancelan; de aquí que las unidades usadas en un caso específico no afectan la respuesta.

La manera de escoger las relaciones apropiadas se aclara con un ejemplo. Suponga que un gas con un volumen inicial V_1 se *enfría* hasta T_2 y se *expande* hasta P_2; ¿cuál es el volumen final? El enfriamiento disminuye el volumen, por lo tanto, se multiplica por T_2/T_1 (el factor T_1/T_2 sería incorrecto, porque *aumentaría* el volumen). La expansión aumenta el volumen; por lo tanto, debemos multiplicar por P_1/P_2. (Un factor de P_2/P_1, sería incorrecto porque *disminuiría* el volumen.)

Podemos simplificar aún más la aplicación de la ley del gas ideal si recordamos que (de acuerdo con la hipótesis de Avogadro) a cualquier temperatura y presión estándar 1 mol de cualquier gas ideal ocupa un volumen definido. Una selección apropiada para la temperatura y presión estándar (TPE) es la temperatura de fusión del hielo, 0°C, y la presión normal de la atmósfera. El volumen ocupado por 1 mol de gas a TPE se calcula con la Ec. 5*b*, obteniéndose

$$V = 1.000\,\frac{(0.082054)\,273.15}{1.000} = 22.413 \text{ litros (TPE)}$$

Es más fácil recordar que un mol de gas ideal a TPE ocupa 22.4 litros que recordar los diversos valores de R. Este es el único factor necesario para aplicar la ley del gas ideal.

Problema de ejemplo 1: Una muestra de un gas con un volumen de 20 cc † a 1.0 atm y 300° K se comprime a 2.0 atm y se calienta a 400° K. ¿Cuál es el volumen final?

† En lugar de cm^3 frecuentemente escribimos cc (centímetros cúbicos) para evitar el uso de exponentes.

Resumiremos el problema en la siguiente forma:

V	P	T
22 cc	1.0 atm	300° K
?	2.0 atm	400° K

Imagínese que el volumen final se obtiene incrementando la presión de 1.0 a 2.0 atm seguido por un incremento en la temperatura. La compresión disminuye el volumen en una cantidad especificada por la multiplicación de 20 cm^3 por la proporción apropiada de presiones,

$$20 \text{ cc} \times \frac{1.0}{2.0}$$

Cuando el gas se calienta desde 300° hasta 400° K, el volumen se incrementa; por lo tanto, el volumen final es

$$20 \text{ cc} \times \frac{1.0}{2.0} \times \frac{400}{300} = 13 \text{ cc}$$

Problema de ejemplo 2: Si el volumen inicial de un gas es de 3 200 cc a 100 mm y 232° K, ¿cuál será el volumen a 800 mm y 116° K?

A continuación se exponen estos cálculos, sin comentarlos

V	P	T
3200 cc	100 mm	232°K
?	800 mm	116°K

$$3200 \text{ cc} \times \frac{100}{800} \times \frac{116}{232} = 200 \text{ cc}$$

De acuerdo con la ley de Dalton, si un gas consta de 1, 2 y 3 componentes y P_1, P_2 y P_3, son las presiones que cada componente ejercería si estuviera solo, la presión total es $P_1 + P_2 + P_3$. También podemos decir que, si tenemos n_1 moles de gas *1*, n_2 moles de gas *2*, y n_3 moles de gas *3*, todos en el mismo recipiente, la presión total dependerá solamente del número de moles de gas presente; por lo tanto,

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3)RT$$

Problema de ejemplo 3: Una mezcla de helio y oxígeno a una presión total de 272 mm a la temperatura ambiente está en un recipiente de un litro junto con una pequeña tira de magnesio. El recipiente se calienta a 1 000° C y todo el oxígeno es eliminado del gas por la reacción con el magnesio. Se enfría el matraz a la temperatura ambiente y se encuentra que la presión es de 136 mm. ¿Cuál es la composición del gas original?

De los datos anteriores, se concluye que

$$P_{He} + P_{O_2} = 272 \text{ mm}$$

Después que eliminamos el oxígeno, la presión se debe solamente al helio: por lo tanto,

$$P_{He} = 136 \text{ mm}$$

y P_{O_2} debe ser

$$P_{O_2} = 272 - P_{He} = 136 \text{ mm}$$

Como la presión parcial relativa de los gases debe ser la misma que el número relativo de moles, el gas original contenía la mitad de oxígeno y la mitad de helio.

Un tipo importante de cálculos es aquél en el cual el gas ha sido recogido en presencia de agua líquida. Tales gases contienen una determinada presión de agua gaseosa a una temperatura dada; esta presión se llama presión de vapor. (Posteriormente explicaremos esto con más detalle. Por lo pronto, acéptese como si fuera un hecho.)

Problema de ejemplo 4: Una muestra de 30 cc de gas se recoge a 60° C sobre agua. La presión total es 529.2 mm. ¿Cuál es el volumen de gas seco a 30° C y 760 mm de presión?

El hecho de que el gas sea recogido sobre agua, indica que el gas es una mezcla de gas seco y vapor de agua. De acuerdo con las tablas del apéndice, la presión de vapor del agua a 60° es 149.2 mm. De aquí que la presión del gas seco sea (529.2 − 149.2) mm, o 380 mm. Con esta corrección, los cálculos se efectúan como sigue:

V	P	T
30 cc	529.2 − 149.2 mm	(273 + 60)°K
?	760	(273 + 30)°K

$$30 \text{ cc} \times \frac{380}{760} \times \frac{303}{333} = 14 \text{ cc}$$

Problema de ejemplo 5: Si se hacen burbujear 1 000 cc de un gas seco a 760 mm de presión a través de agua a una temperatura dada, el volumen del gas que sale, a la misma presión, es 1 100 cc. La temperatura del agua y del gas es la misma durante el experimento. ¿Cuál es la temperatura del agua?

Inicialmente la presión se debe totalmente al gas seco, pero la presión final es la suma de la presión parcial del agua y la del gas seco. La presión parcial P_g del gas seco, después de burbujear a través del agua, está dada por

V	P	T
1000 cc	760 mm	T
1100 cc	P_g mm	T

$$1000 \times 760 = 1100 \times P_g$$
$$P_g = 691 \text{ mm}$$

Si la presión parcial del gas seco es 691 mm, la presión de vapor del agua es 69 mm. En las tablas de presión de vapor, encontramos que ésta corresponde a una temperatura ligeramente inferior a 45° C.

El número de moles de gas, n, está relacionado al peso, w, y al peso molecular, M, en la forma siguiente:

$$n = \frac{w}{M}$$

Si sustituimos esto en la Ec. 5*b*, obtenemos

$$PV = \frac{w}{M} RT$$

Esta ecuación contiene cinco incógnitas: si conocemos cuatro de ellas podemos calcular la quinta. Evitamos el uso de R si recordamos que cada mol de gas a TPE ocupa un volumen de 22 413 cc

$$\frac{22\,413 \text{ cc TPE}}{1 \text{ mol de gas}}$$

Problema de ejemplo 6: Una muestra de 37 cc de gas a una presión de 760 mm y 273° C pesa 40 mg. ¿Cuál es el peso molecular de este gas?

Tales problemas consisten en un proceso en dos pasos. El primero requiere el cálculo del número de cc del gas a TPE. Con esto y con el factor de conversión, podemos calcular el número de moles y el peso molecular. El procedimiento, sin comentarios, se expone a continuación:

	V	T	P
(1)	37	546°K	760 mm
	?	273°K	760 mm

$$37 \times \frac{273}{546} = 18.5 \text{ cc TPE}$$

(2) $$\frac{40 \times 10^{-3} \text{ g}}{18.5 \text{ cc TPE}} \times \frac{22.4 \times 10^{3} \text{ cc TPE}}{1 \text{ mol}} = \frac{48 \text{ g}}{\text{mol}}$$

Problema de ejemplo 7: Calcúlese la densidad del metano a 100° C y 500 mm.

La densidad del metano no dependerá del tamaño de la muestra, de modo que, por conveniencia, trabajaremos con 1 mol, esto es, 16 g de metano. A TPE ocupará en volumen de 22.4 lt y, si calentamos los 22.4 lt a 100° C y lo expansionamos a una presión de 500 mm el volumen cambiará, pero la masa permanecerá igual; así que, para este problema, necesitamos el volumen a 100° C y 500 mm de presión.

V	T	P
22.4 lt	273°K	760 mm
?	373°K	500 mm

Entonces

$$22.4 \times \frac{373}{273} \times \frac{760}{500} = 46.5 \text{ lt}$$

$$\text{densidad} = \frac{16.0 \text{ g}}{46.5 \text{ lt}} = 0.344 \frac{\text{g}}{\text{lt}}$$

Para simplificar los cálculos gravimétricos se puede usar en ocasiones el principio de Avogadro. El siguiente problema nos proporciona un ejemplo:

Problema de ejemplo 8: Un químico desea determinar el peso atómico de un nuevo elemento, X. Prepara diferentes moléculas que contienen X. Entonces llena un matraz de tamaño estándar a 213° C con cada gas, hasta que la presión alcanza una atmósfera. Del peso de cada muestra de gas y de su análisis, calcula el peso X en cada caso. En la tabla adjunta están dados estos datos, junto con otros similares para el oxígeno puro.

Gas	Peso total de gas	Peso de X en el gas
O_2	0.70 g	—
Compuesto A	130.20 g	3.91 g
Compuecto B	41.70 g	1.56 g
Compuesto C	32.66 g	5.48 g
Compuesto D	71.23 g	2.34 g
Compuesto E	18.10 g	3.12 g

¿Cuál será el peso atómico más probable para X?

En un compuesto que contiene X, cada molécula debe contener, al menos, un átomo de X; puede haber más de un átomo de X, pero nunca menos. Similarmente, un mol de un compuesto que contiene X contendrá un peso atómico de X o un múltiplo entero. Por lo tanto, el peso de X en un mol de cualquier compuesto que contiene a X es un múltiplo entero del peso atómico. Si tenemos una serie de tales compuestos, el máximo común divisor de los pesos de X por mol para la serie total será el peso atómico más probable. Por lo tanto, nuestro trabajo consistirá en encontrar el máximo común divisor.

Para estos cálculos no es necesario el volumen del matraz. El volumen del gas corresponde a 0.70 g de O_2, o

$$0.70 \text{ g } O_2 \times \frac{1 \text{ mol}}{32.00 \text{ g } O_2} = 0.022 \text{ mol de } O_2$$

Si tenemos un matraz que contiene 1 mol de O_2 a estas T y P, el volumen será mayor por un factor de $1.00/0.022 = 46$. Un matraz de este tamaño a 213° C y 1 atm podrá contener un mol de cualquier gas, de acuerdo con el principio de Avogadro. Por lo tanto, podemos ver inmediatamente que los pesos de un mol de los compuestos A, B, C, D y E son iguales a 46 veces los pesos de la segunda columna de nuestra tabla, respectivamente. Correspondientemente, los pesos X en un mol de los compuestos A, B, C, D y E son 170, 72, 252, 108 y 144, respectivamente. El máximo divisor es 36, que corresponde aproximadamente al peso atómico del cloro.

Este método fue aplicado por primera vez en 1958 por Cannizzaro, discípulo de Avogadro. La aceptación de la teoría atómica por los químicos se vio influida por su presentación rigurosamente lógica, junto con sus aplicaciones.

Hasta aquí no hemos necesitado los principios de estequiometría desarrollados anteriormente, aunque a menudo los problema requieren cálculos estequiométricos. Y como éstos se relacionan con pesos, procederemos por el camino del factor de conversión a TPE.

Problema de ejemplo 9: La descomposición del $KClO_3$,

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

se usa frecuentemente como fuente de O_2 en el laboratorio. Si se descompuso $KClO_3$ para producir 50 cc de O_2 (recogidos sobre agua a 40° C y 715 mm), ¿cuánto $KClO_3$ se descompuso?

De la ecuación, sabemos que

$$\frac{3 \text{ moles } O_2}{2 \text{ moles } KClO_3}$$

A partir de los cc de O_2 puro a TPE y el factor 22 413 cc de O_2 a STPE/1 mol de O_2, podemos calcular el número de moles de O_2 formados y entonces, con la ayuda de los factores precedentes, puede calcularse la cantidad de $KClO_3$ que reaccionó.

Como primer paso, calculamos el número de moles de O_2 formados. Y como el gas fue recogido sobre agua a 40° C.

$$P_{O_2} + \text{V.P.}^{40°C}_{H_2O} = 715 \text{ mm}$$

De las tablas de presión de vapor, encontramos

$$\text{V.P.}^{40°C}_{H_2O} = 55 \text{ mm}$$

De aquí

$$P_{O_2} = 660 \text{ mm}$$

Por lo tanto, para la primera parte de este problema, escribimos

V	P	T
50 cc	660 mm	313°K
?	760 mm	273°K

$$50 \text{ cc} \times \frac{660}{760} \times \frac{273}{313} = 38 \text{ cc TPE}$$

$$38 \text{ cc TPE } O_2 \times \frac{1 \text{ mol } O_2}{22.4 \times 10^3 \text{ cc TPE } O_2} = 1.70 \times 10^{-3} \text{ mol } O_2$$

Con esta información, la última parte del problema es:

$$1.70 \times 10^{-3} \text{ mol de } O_2 \times \frac{2 \text{ moles } KClO_3}{3 \text{ moles } O_2} \times \frac{122.6 \text{ g } KClO_3}{1 \text{ mol } KClO_3} = 0.139 \text{ g } KClO_3$$

Nótese que las unidades son usadas para guiar nuestra mente.

Cuando los reactivos y los productos son gases, se tiene un tipo particular de cálculos sencillos relacionados con las ecuaciones químicas.

Problema de ejemplo 10: Si 100 cc de N_2 a 862 atm y 500° C reaccionan completamente con hidrógeno para formar NH_3, ¿qué volumen de NH_3 se produce?

La ecuación es

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

y nos dice que un mol de N_2 produce 2 moles de NH_3. Pero el principio de Avogadro nos dice que si esto es cierto, entonces a la misma P y T, 1 *volumen* de N_2 produce 2 *volúmenes* de NH_3. Por lo tanto, para cada 100 cc de N_2 que reaccionan, se producen 200 cc de NH_3 *a la misma* P y T, a saber, 862 atm, y 500° C

TEORIA CINETICA DE LOS GASES

Modelo del gas ideal. Como punto de partida para desarrollar la teoría de los gases, examinemos de nuevo críticamente las propiedades conocidas de los gases. Primero, recuerde la anterior comparación de líquidos, sólidos y gases (págs. 167-168) en la que concluimos que (al menos bajo ciertas condiciones) el volumen ocupado por un gas es mucho mayor que el volumen de las moléculas. Consecuentemente, suponemos que (I) *la molécula del gas es un punto de masa,* es decir, el volumen del espacio ocupado por las moléculas mismas es prácticamente cero.

Segundo, recordemos que, según la ley de Dalton, la presión total de una mezcla de gases está dada por

$$P = P_A + P_B + P_C + \cdots$$

La presión ejercida por una molécula de gas tipo A no depende de la naturaleza de B o de su presión. Considérese lo que significa esto en el límite donde sólo tene-

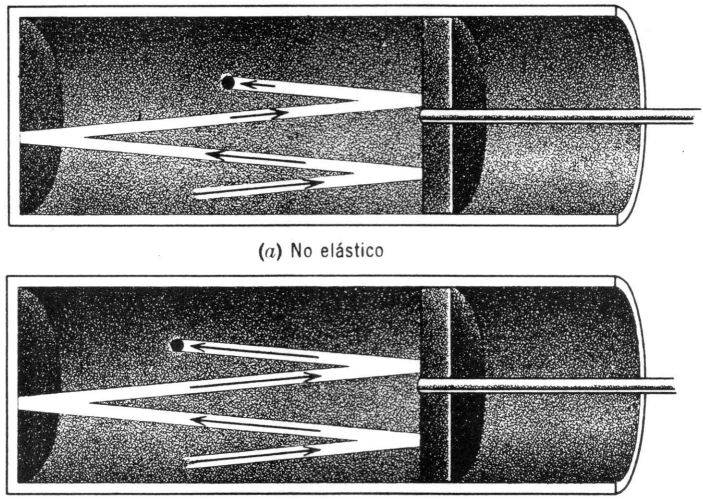
mos una molécula de gas tipo *A*. Significa que sobre *A* no influye el número ni la naturaleza de las moléculas inmediatas; ya sea que esté sola o con un gas de cualquier tipo y a cualquier presión, *A* contribuirá con la misma presión. Esto requiere la inexistencia de fuerzas entre las moléculas; por otra parte, las moléculas del tipo *A* "sentirían" la influencia de las moléculas contiguas. Consecuentemente, suponemos que (II) *en un gas ideal no hay fuerzas intermoleculares.*

Ahora, hagamos una breve digresión para considerar la energía de una molécula de un gas ideal. De acuerdo con II, su energía no puede depender de las posiciones relativas de sus moléculas adyacentes; por lo tanto, la energía de una molécula de gas ideal es independiente de la presencia o ausencia de otras moléculas de gas. Para una molécula de gas monoatómico, v.gr., el helio, la energía se debe sólo al movimiento de la molécula como un todo.† Para las moléculas poliatómicas la situación es más compleja. Por ejemplo, una molécula diatómica como el hidrógeno, puede poseer energía en virtud de *(a)* movimiento de la molécula como un todo, *(b)* oscilación de los átomos de hidrógeno en los que el enlace se acorta y alarga alternadamente (vibración) y *(c)* rotación de la molécula como una unidad rígida. Sin embargo, no importa lo complicada que sea la molécula, siempre podemos dividir la energía en dos partes: ε_K, la energía cinética, debida al movimiento de la molécula como un todo, y ε_M, la energía debida a la vibración y a la rotación.

Finalmente, para completar nuestro modelo, consideremos el origen de la presión en un gas. Para encerrar un gas en un cilindro, como el de la fig. 1*a*, se necesita aplicar una presión, y para reducir el volumen del gas, necesitamos aumentar esta presión. ¿Por qué un gas ideal ejerce una presión? De acuerdo con I, las moléculas no se tocan; de acuerdo con II, no se repelen unas a otras. Por lo que, si las moléculas de gas flotaran en el espacio y estuvieran en reposo, no tenderían a expansionarse y no ejercerían presión. Por lo tanto, supongamos que las moléculas de gas *no* están en reposo, sino que están en movimiento, y continuamente chocan con las paredes del recipiente como lo sugiere la fig. 1*a*. Dicho movimiento explicaría la tendencia de un gas a expandirse cuando se reduce la presión externa; más aún, el bombardeo continuo de la pared del pistón por las moléculas de gas producirá una presión.

La fig. 5 muestra un diagrama de dos tipos concebibles de choques de una molécula de gas con la pared. En la fig. 5*a*, hemos mostrado un *choque no elástico, en el que la molécula, después del choque, ha perdido algo de su energía cinética.* Veremos que el impulso dado a la pared en el choque, es decir, la contribución a la presión por un choque particular, es mayor cuanto mayor sea la velocidad con que ocurre el choque. Así, si los choques no fueran elásticos, los choques futuros contribuirían menos a la presión total y, con el tiempo, la presión de un gas encerrado descendería hasta cero. La fig. 5*b* muestra *un choque elástico en el que la energía cinética es la misma antes o después del choque y a la velocidad perpendicular a la pared* (dirección x) *cambia de signo, pero no de magnitud.* Y, si el

† El helio puede tener también energía por virtud de exitación electrónica, pero, por el momento, podemos ignorar esta posibilidad. Incidentalmente, en la teoría de los gases, se considera como "moléculas" de gas a los *átomos* de helio.



(*a*) No elástico

(*b*) Elástico

Fig. 5. En estos dibujos esquemáticos la longitud de las flechas es proporcional a la velocidad.

choque fuera elástico, los choques futuros no disminuirían en intensidad. Como la presión de un gas encerrado no cambia con el tiempo (a menos que se caliente o enfríe), suponemos que (III) *un gas ideal ejerce presión mediante choques elásticos contra la pared.*

Funciones de distribución. Ahora examinemos la energía y la localización de las moléculas individuales de gas. Probablemente no todas estas moléculas tienen la misma energía; si en determinado momento la tuvieran, pronto dejaría de ser así, por lo menos, en los gases reales, a causa de los choques.† Por otra parte, no hay razón para pensar que hay algún amontonamiento de moléculas; por lo tanto, supongamos que la distribución espacial de las moléculas es uniforme, esto es, nosotros dividimos (mentalmente) el recipiente en regiones no muy pequeñas de volumen igual; una fotografía instantánea mostraría que cada región contiene el mismo número de moléculas.

La fig. 6 muestra cómo podemos representar la distribución de moléculas de gas dentro de una caja. La cantidad x se mide a lo largo de la arista de una caja de longitud a. Dividimos x en un número de segmentos iguales (16 en la fig. 6). Luego contamos el número de moléculas de cada región y representamos la fracción de moléculas en cualquier porción por la altura de una barra cuyo ancho y posición representa el tamaño y localización del segmento. Para esta distribución uniforme todas las barras tienen la misma altura.

† Esto no significa que la energía total del gas cambia. Para una molécula dada, $\varepsilon_K + \varepsilon_M$ puede decrecer en un choque particular, pero como la energía de la molécula con que choca aumenta en esa misma cantidad, la energía permanece constante para el gas como un todo.

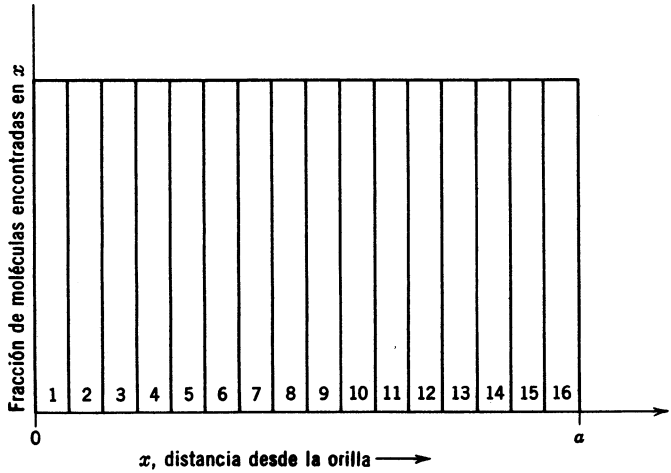


Fig. 6. Distribución de las moléculas del gas en la caja.

La fig. 7 muestra el mismo tipo de curva para una posible distribución de las velocidades de las moléculas gaseosas. Dividimos (mentalmente) las velocidades posibles en varios intervalos iguales. Después medimos la velocidad de cada molécula de gas y contamos el número de las que corresponden a cada intervalo de velocidad. La altura de cada barra de la fig. 7 corresponde a la fracción de moléculas que tiene velocidades en el intervalo indicado por la posición de la barra. Para esta distribución irregular de velocidades las barras difieren en altura.

Identifiquemos cada intervalo de velocidad por un número, comenzando por 1 para el primero. Permitamos que n_i sea el número de moléculas de gas con velocidad c_i correspondiente con el *avo* intervalo, y que N sea el número total de moléculas que hay en la caja. Luego podemos representar el valor promedio de c_i por $\bar{c}$, donde:

$$\bar{c} \equiv \sum \frac{n_i c_i}{N}$$

(Recuerde que el símbolo Σ se lee "suma de todas las i".) También podemos calcular $\bar{c}^2$; el valor de c_i^2 promedio. El que está expresado por

$$\bar{c^2} = \sum_i \frac{n_i c_i^2}{N}$$

Las velocidades correspondientes a $\bar{c}$ y $(\bar{c^2})^{1/2}$ están indicadas en la fig. 7. Observe que son diferentes. En la fig. 7 también hemos indicado como c_{mp}, a la velocidad que encontramos con más frecuencia en una molécula, es decir, la velocidad más probable.

A menudo encontramos útil referirnos a gráficas semejantes a la de la fig. 7. Sea $f\Delta c$ la fracción de moléculas que hay en una región Δc; a medida que Δc se

hace más pequeña, encontramos más y más barras en nuestra gráfica. Es más simple trazar una gráfica de f contra c. La función f tiene la forma de la línea representada en la fig. 7, la cual pasa aproximadamente por los puntos medios de las barras. En este tratado, f se denomina *función de distribución.* Se puede calcular el valor promedio de cualquier cantidad $Q(c_i)$ que dependa de c_i mediante la ecuación:

$$\overline{Q} = \sum_i \frac{n_i}{N} Q(c_i) \tag{6}$$

En el lenguaje de las funciones de distribución esto puede escribirse:

$$\overline{Q} = \sum_i f_i \Delta c Q(c_i)$$

o en el límite

$$\overline{Q} = \int_{\text{toda } c} f\, dc Q(c)$$

En la práctica, generalmente se usa la forma integral para evaluar promedios; pero esto es algo complejo para nuestros propósitos de modo que usaremos la Ec. (6) en lo que sigue:

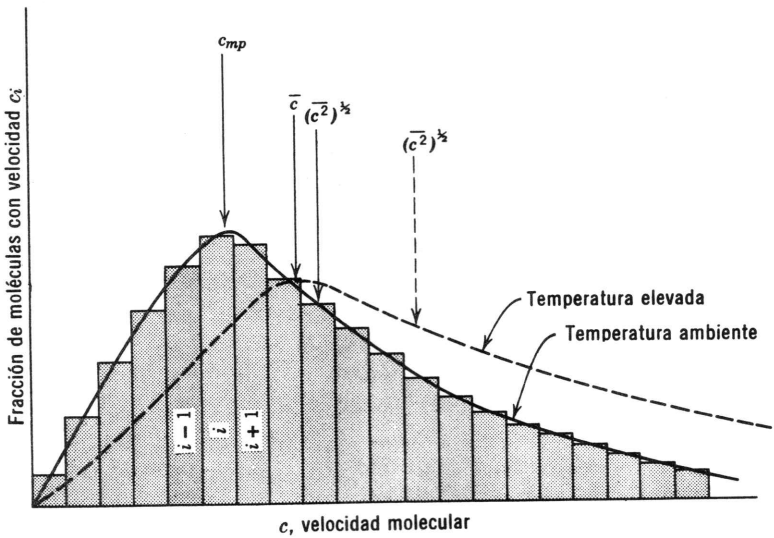


Fig. 7. Posible distribución de velocidades en un gas.

Energía. La expresión general para la energía de una sola molécula de gas puede escribirse como $\varepsilon_{Ki} + \varepsilon_{Mj}$, en donde los subíndices i y j indican la posibilidad de una variedad de valores. Se puede fácilmente expresar ε_{Ki} en términos de velocidades moleculares:

$$\epsilon_{Ki} = \tfrac{1}{2}mc_i^2 = \tfrac{1}{2}mv_i^2$$

ó

$$\epsilon_{Ki} = \tfrac{1}{2}m(v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2)$$

En la última fórmula hemos puesto el cuadrado de la velocidad v_i^2, en términos de sus componentes x, y y z (apéndice A). El valor promedio de ε_{Ki} para todas las moléculas se expresa mediante la Ec. (6), como sigue:

$$\bar{\epsilon}_K = \sum_i \frac{n_i}{N} (\tfrac{1}{2}mc_i^2) = \tfrac{1}{2}m\overline{c^2} = \tfrac{1}{2}m\overline{v^2}$$

ó

$$\bar{\epsilon}_K = \tfrac{1}{2}m(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2})$$

Las direcciones escogidas para x, y y z, son completamente arbitrarias, y, como las moléculas de gas no están advertidas de nuestra selección, debe ser cierto que:

$$\bar{\epsilon}_{Kx} \equiv \tfrac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \bar{\epsilon}_{Ky} \equiv \tfrac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \bar{\epsilon}_{Kz} \equiv \tfrac{1}{2}m\overline{v_z^2}$$

$$\bar{\epsilon}_{Kx} = \tfrac{1}{3}\bar{\epsilon}_K$$

Esta división por igual de la energía cinética en las tres coordenadas cartesianas es una expresión del principio conocido como la *equipartición de la energía.*

Finalmente, observemos que ε_T, la energía total promedio de una molécula de gas, está especificada por

$$\bar{\epsilon}_T \equiv \bar{\epsilon}_K + \bar{\epsilon}_M$$

Derivación de la ley del gas ideal. Supongamos que en una caja de volumen V están encerradas N moléculas de un gas ideal (cf. fig. 8). ¿Cuál es el origen de la presión en la pequeña sección de pared marcada con A que tiene un área de A centímetros cuadrados? La presión es el resultado del continuo bombardeo sobre la pared de las moléculas de gas que golpean la pared y luego rebotan elásticamente sin cambiar la velocidad. En dicho choque la trayectoria de las moléculas es como la de la luz sobre un espejo; por lo que se refiere a que los componentes z y y de la velocidad permanecen inalterados, el componente x de la velocidad cambia de signo (ver fig. 5). Este cambio en el componente x del momento es el origen de la presión sobre A.

Consideremos sólo aquellas moléculas que tiene una velocidad, v_{ix}, en la dirección $+x$. Para que una molécula con esta velocidad choque con la pared en A en un tiempo Δt, debe estar localizada dentro del prisma indicado en la fig. 8. Si está más alejada la molécula no viajará lo suficiente para alcanzar A; pero, si está dentro del prisma alcanzará A dentro del tiempo Δt. En otras palabras, todas aquellas moléculas que tienen la velocidad v_{ix} y están dentro del prisma de volumen $Av_{ix}\,\Delta t$ chocan con A en Δt segundos. Esto se expresa con la ecuación:

$$n_i^* = \frac{n_i}{V} Av_{ix}\,\Delta t \qquad (7)$$

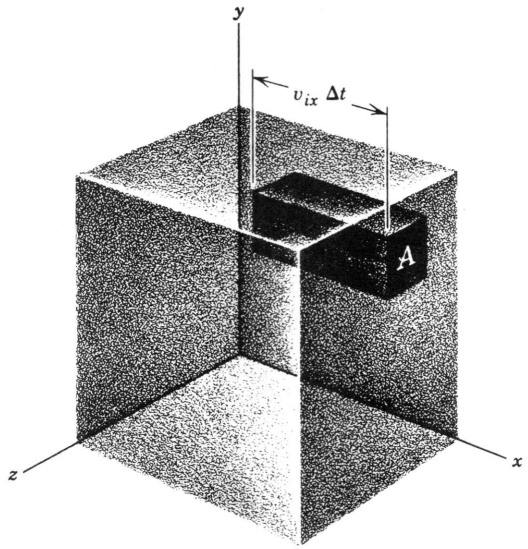


Fig. 8. Recipiente con gas ideal.

donde n_i* es el número de moléculas de tipo i que chocan con A en el tiempo Δt. En esta ecuación, n_i/V es el número de moléculas por centímetro cúbico que tienen la velocidad v_{ix}. Si multiplicamos esto por $Av_{ix}\,\Delta t$, el volumen del prisma, obtenemos el número de moléculas de tipo i en el prisma con esta velocidad positiva.

Cada molécula que choca con la pared cambia el componente x de la velocidad en la cantidad siguiente:

$$mv_{ix} - (-mv_{ix}) = 2mv_{ix}$$

En un tiempo, Δt, ocurren muchos de estos choques, y el cambio de momento debido a tales choques es igual a la cantidad citada arriba* multiplicada por el número de choques. Este cambio total del momento es igual al impulso (ver apéndice A):

$$\text{Impulso} = \text{cambio en momento}$$

$$F_i\,\Delta t = 2mv_{ix} \times \frac{n_i}{V} Av_{ix}\,\Delta t$$

$$\text{cambio de momento por choque} \times \text{número de choques}$$

(Observe que se cancela Δt.) Esto nos da la fuerza generada por las moléculas con un valor específico de velocidad. Para conseguir la fuerza total, F_T, necesitamos sumar las posibles velocidades positivas i, esto es,

$$F_T = \sum_i^+ F_i = \frac{4A}{V} \sum_i^+ n_i \frac{m}{2} v_{ix}^2$$

donde escribimos $\sum_i^+$ para recordar que la suma es sólo sobre aquellas moléculas que tienen una velocidad $+x$. Podemos escribir nuevamente esta ecuación como sigue:

$$P \equiv \frac{F_T}{A} = \frac{4}{V}\left(\frac{N}{2}\right)\sum_i^+ \frac{n_i}{(N/2)}\tfrac{1}{2}mv_{ix}^2$$

Si el gas, como un todo, estacionario, por cada molécula que se mueva con una velocidad positiva, habrá una que le haga pareja con velocidad negativa; por lo tanto, el número de moléculas con una velocidad $+x$ es $N/2$. Consecuentemente, podemos escribir:

$$2 \times \sum_i^+ n_i \tfrac{1}{2}mv_{ix}^2 = \sum_i n_i \tfrac{1}{2}mv_{ix}^2$$

en donde la suma $\sum$ incluye velocidades positivas y negativas. Así, la ecuación para la presión se convierte en:

$$P = 2\frac{N}{V}\sum_i^+ \frac{n_i}{(N/2)}\tfrac{1}{2}mv_{ix}^2 = \frac{2N}{V}\sum_i \frac{n_i}{N}\tfrac{1}{2}mv_{ix}^2$$

en donde hemos ampliado la suma para incluir las velocidades negativas, o

$$P = 2\frac{N}{V}\bar{\epsilon}_{Kx} = \frac{N}{V}\tfrac{2}{3}\bar{\epsilon}_K$$

Una comparación con la ecuación empírica 5, nos señala que debemos escribir:

$$\bar{\epsilon}_K = \tfrac{3}{2}kT = \tfrac{1}{2}m\overline{c^2}$$

ó

$$(\overline{c^2})^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

para que el modelo de gas ideal se ajuste a la relación observada

$$PV = NkT \quad \text{ó} \quad PV = nRT$$

en donde n es el número de moles

Es interesante observar que, para conseguir la concordancia entre nuestro modelo y el experimento, *necesitamos* que la energía cinética promedio debida al movimiento de una molécula de gas como un todo, sea proporcional a la temperatura absoluta. Esta es la recompensa a nuestro interés en la exploración del significado de la ley del gas ideal en términos de un modelo: logramos una idea nueva y útil.

Derivación de la ley de Graham. Supongamos que el área A de la fig. 8 corresponde a una cavidad; entonces la n_i^* corresponde no al número de moléculas del tipo i que chocan con A en el tiempo Δt, sino el número de moléculas que se difunden a través de esa cavidad de área A en un tiempo Δt. La velocidad a la cual esto ocurre $(dN/dt)_i$, se obtiene dividiendo la Ec. (7) entre Δt y llevándolo al límite. Consecuentemente escribimos:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_i = \frac{n_i}{V} A v_{ix}$$

Para obtener la velocidad total, sumamos todos los valores de i correspondientes a los valores positivos de velocidad. Así:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{A}{V}\left(\frac{N}{2}\right)\sum_i^+ \frac{n_i v_{ix}}{(N/2)}$$

Ahora el valor promedio indicado por la suma es el valor promedio de la velocidad en la dirección x, $\bar{c}_x$; por lo tanto, podemos escribir nuevamente la última ecuación como:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N}{2}\frac{A}{V}\bar{c}_x$$

Se puede demostrar mediante un tratamiento más elaborado del que podemos dar aquí que las velocidades promedio están dadas por

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{2.55\frac{kT}{m}}$$

y

$$\bar{c}_x = \tfrac{1}{2}\bar{c} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

Esto debería compararse con el resultado de la sección anterior, $(c^2)^{1/2} = \sqrt{3kT/m}$; obsérvese que $(c^2)^{1/2} > \bar{c}$, como se muestra en la fig. 7. Con la relación arriba indicada para $\bar{c}_x$ podemos escribir nuevamente la expresión para la velocidad de difusión, como sigue:

$$\frac{dN}{dt} = (N)\frac{A}{2V}\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} = \left(\frac{PV}{kT}\right)\frac{A}{2V}\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

ó

$$\frac{dN}{dt} = \frac{AP}{\sqrt{2\pi kT}} \times \frac{1}{\sqrt{m}}$$

Esta es la ley de Graham; en el mismo aparato, a la misma temperatura y presión las velocidades de difusión de los gases son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada de sus masas.

TEMPERATURA Y MOVIMIENTO MOLECULAR

Temperatura. Todos estamos familiarizados con los aspectos cualitativos de temperatura. Fácilmente podemos distinguir un cuerpo caliente de uno frío tocándolo, y también sabemos que, si juntamos éstos, el cuerpo frío se calienta y el caliente se enfría (ver también el apéndice A). Sin embargo, en una escala molecular, ¿en qué difieren un cuerpo caliente de uno frío? La respuesta está implícita en la anterior exposición sobre la teoría cinética de los gases. Ahí encontramos conveniente expresar la energía de una molécula de gas como la suma de dos términos, $\bar{\epsilon}_K$, la energía cinética debida al movimiento de la molécula como un todo, y $\bar{\epsilon}_M$, debida a vibraciones y rotaciones de la molécula. Las conclusiones de la sección anterior nos conducen a las siguientes relaciones:

$$\bar{\epsilon}_T = \bar{\epsilon}_K + \bar{\epsilon}_M$$
$$\bar{\epsilon}_K = \tfrac{1}{2}m\bar{c^2} = \tfrac{3}{2}kT$$

y

$$(\bar{c^2})^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2}$$

Así, la temperatura está relacionada directamente en una velocidad media de las moléculas de gas.

Un aumento de temperatura requiere un aumento de $(\bar{c^2})^{1/2}$, y este cambio debe aparecer en la curva de distribución. La fig. 7 muestra cualitativamente el cambio que ocurre en la verdadera curva de distribución cuando se duplica la temperatura. La característica más importante de este cambio en la curva de distribución es que, a pesar de que la energía cinética promedio ($\frac{1}{2}m\bar{c^2}$) ha aumentado sólo en un factor de 2, el número de moléculas con diez veces la energía promedio inicial cambia en un factor del orden de 10^3.

Para precisar más el significado de temperatura, apliquemos las relaciones anteriores a un ejemplo específico.

Supongamos que tenemos dos matraces con gas helio, uno a 1 000° K (matraz A), y el otro a 100° K (matraz B). Ambos difieren en que una porción del gas está más caliente que la otra. Esto debe significar que el gas en los dos matraces es diferente; los átomos deben "saber" si están calientes o fríos. Si pudiéramos vigilar el comportamiento de los átomos en cada uno de los dos matraces, veríamos la naturaleza de esta diferencia. Los átomos de helio en el gas no se están tocando y no están inmóviles. Están moviéndose por todo el interior en direcciones al azar y a velocidades de miles de kilómetros por hora. Ocasionalmente los átomos chocan entre sí y contra las paredes del matraz, pero, si permanece constante la temperatura del matraz, la velocidad promedio de los átomos permanece también constante. Si registramos la velocidad promedio de los átomos en ambos matraces, encontramos que la velocidad promedio en el matraz *A* es de unos 10 000 km/hr, mientras que en el matraz *B* es de unos 3 200 km/hr.

Supongamos que los matraces *A* y *B* se tocan mutuamente; la temperatura en *A* desciende, y aumenta en *B*. Cuando ambos matraces alcanzan una temperatura común, la velocidad promedio de las moléculas en ambos matraces es cercana a unos 7 000 km/hr.

Enfriemos el matraz *A* y simultáneamente midamos la velocidad promedio de los átomos † a 100° K. La velocidad promedio es, aproximadamente, de 3 200 km por hora; a 25° K la velocidad promedio es 1 600 km/hr; a 0.01° K, la velocidad promedio es 32 km/hr. Así, parece que, a medida que nos aproximamos al cero absoluto, la velocidad promedio se aproxima a cero, y a medida que aumentamos la temperatura, aumenta la velocidad promedio. El movimiento mínimo que puede tener un átomo es: *ausencia de movimiento* o *movimiento cero;* esto corresponde a la temperatura cero en la escala absoluta.

El análisis anterior se cumple no sólo para los gases monoatómicos como el helio (en el que $\bar{\varepsilon}_M$ es igual a cero), sino también para gases poliatómicos como el hidrógeno o el metano. Pero en moléculas poliatómicas $\bar{\varepsilon}_M$ es diferente de cero y el estudio anterior se refiere sólo a $\bar{\varepsilon}_K$. ¿Cuál es el efecto de la temperatura en $\bar{\varepsilon}_M$? *En general, la violencia de todos los tipos de movimiento molecular es proporcional a la temperatura absoluta.* Se ha demostrado que esto es cierto para $\bar{\varepsilon}_K$; ahora afirmamos que también lo es para $\bar{\varepsilon}_M$, es decir, rotación y vibración. Para apreciar el significado de esta aseveración, examinemos ahora las vibraciones y rotaciones en moléculas poliatómicas sencillas.

Vibración. Los enlaces químicos no son absolutamente rígidos, sino elásticos; para cantidades pequeñas de alargamiento o flexión, los enlaces químicos se comportan como resortes comprimidos. Cuando una molécula de hidrógeno está a 0° K, casi no hay movimiento.‡ A medida que se va elevando la temperatura, la molécula vibra con una amplitud mayor (fig. 9*a*). La distancia promedio de enlace para una molécula de hidrógeno, a 1 000° K, varía periódicamente partiendo de 0.67 Å hasta 0.81 Å. Por lo tanto, siempre que hablamos de una distancia de enlace, nos referimos a la distancia promedio que puede haber entre los núcleos después de un período completo de vibración; en este caso la distancia de enlace promedio es 0.74 Å.

Para moléculas que contienen más de dos átomos, los tipos de vibración son más complejos. Por ejemplo, puede demostrarse que las vibraciones posibles en una molécula lineal de CO_2 son de tres tipos diferentes de movimiento indicados en la fig. 9*b*, solos o en combinación. El primero de éstos consiste en un alargamiento simétrico en el que los dos átomos de oxígeno se mueven a lo largo del eje de enlace alejándose del átomo de carbono central. El segundo implica una deformación del ángulo de enlace de 180° por la que la molécula se flexiona alejándose de la línea recta. En esta vibración, el átomo de carbono se mueve en dirección opuesta de la de los dos átomos de oxígeno. Se presentan dos movimientos de este tipo en

† Todos los cálculos se basan en la suposición de que el helio es realmente un gas ideal a todas las temperaturas, y que los efectos de la mecánica cuántica no son importantes.

‡ Se requiere algún movimiento si se ha de cumplir con el principio de incertidumbre de Heisenberg. Por lo tanto, la molécula se estremece ligeramente aun a 0° K; la energía asociada a este movimiento se denomina energía del punto cero.

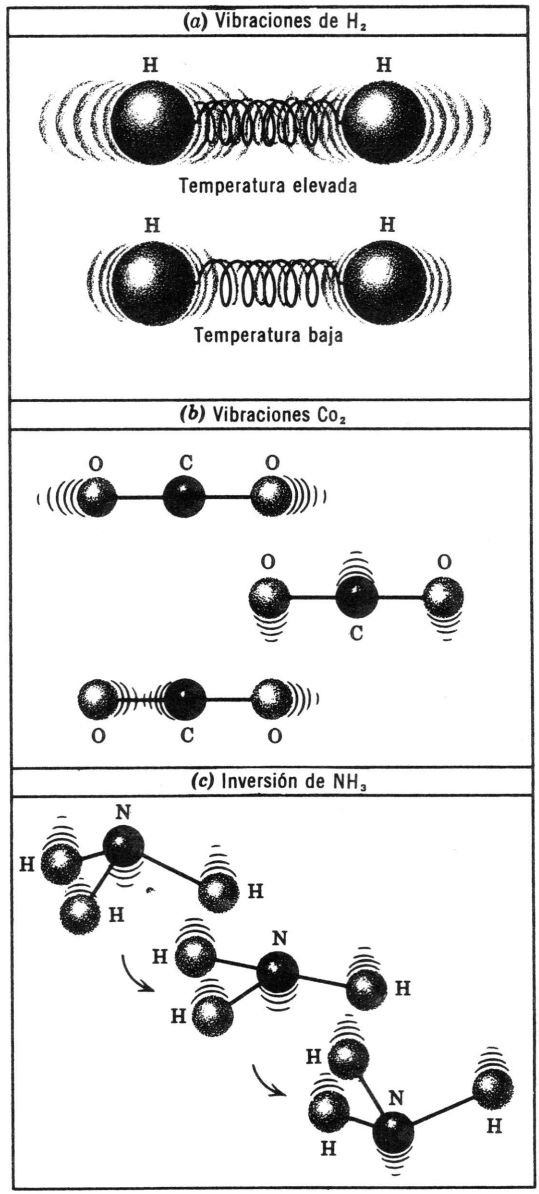


Fig. 9. Vibraciones.

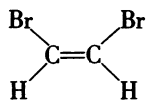
planos mutuamente perpendiculares. El último es un tipo de vibración asimétrica en la que un enlace C—O es comprimido y el otro es alargado. A medida que se calienta una molécula de CO_2, los tres tipos de movimiento o combinaciones de ellos (en promedio) aumentan en amplitud.

Ya hemos visto que en una molécula la distancia de enlace es la distancia promedio entre los núcleos durante una vibración. En la vibración de deformación del CO_2 el ángulo de enlace cambia periódicamente. Así, cuando decimos que el ángulo de enlace O-C-O en el CO_2, es 180°, estamos hablando del ángulo de enlace promedio durante las vibraciones en las que el ángulo de enlace real puede variar entre 175° y 185°.

Con una molécula de NH_3 se asocian seis tipos de vibración. Uno de éstos, mostrado en la fig. 9*c*, es particularmente complejo. Cuando la molécula de NH_3 está relativamente inmóvil, tiene los tres átomos de hidrógeno en la base de la pirámide y el átomo de nitrógeno en el vértice. En un tipo de movimiento vibratorio, los átomos de hidrógeno permanecen en el mismo plano y se mueven hacia arriba, mientras el átomo de nitrógeno se mueve hacia abajo. La amplitud de la vibración aumenta con la temperatura, hasta que finalmente ocurre la vibración de inversión que se indica en la fig. 9*c*. En este tipo de movimiento, la molécula se vuelve del revés durante la vibración, en forma muy parecida a como lo hace una sombrilla. Este tipo de inversión de la vibración se encuentra en muchas moléculas piramidales, v.gr., PH_3.

Rotación. Los modos de movimiento rotacional de una molécula poliatómica pueden describirse mediante rotaciones alrededor de ciertos ejes llamados *ejes principales. Para una molécula lineal sólo es necesario considerar dos ejes perpendiculares al enlace, pero para describir el movimiento rotacional de una molécula no lineal se necesitan tres ejes,* y tal como en promedio, aumenta con la temperatura la violencia del movimiento vibracional, así la violencia del movimiento rotacional también aumenta con la temperatura.

Rotación obstaculizada (impedida). Consideremos la vibración torsional alrededor del doble enlace carbono-carbono en el etileno. Este tipo de movimiento, llamado libración, mostrado en la fig. 10, implica la torsión de un grupo planar, CH_2, en relación con el otro; en los casos extremos de este tipo de movimiento la molécula ya no es plana. Supongamos que podemos calentarla sin descomposición, hasta temperaturas muy altas. Al aumentar la temperatura, aumenta la amplitud de esta libración. Cuando la torsión es mayor de 90° fuera del plano, uno de los grupos CH_2 puede girar con respecto a otro grupo CH_2. Así, a altas temperaturas, se presenta la rotación limitada o impedida alrededor de los enlaces dobles, y compuestos como



se convierten lentamente en el isómero *trans*. Pero, aun a muy altas temperaturas, la rotación alrededor de los enlaces dobles no es totalmente libre en el sentido de que una mezcla de las formas *cis* y *trans* tenga las propiedades de un compuesto único; antes de que el compuesto pueda ser calentado a una temperatura lo suficientemente alta para que esto ocurra, la molécula se descompone.

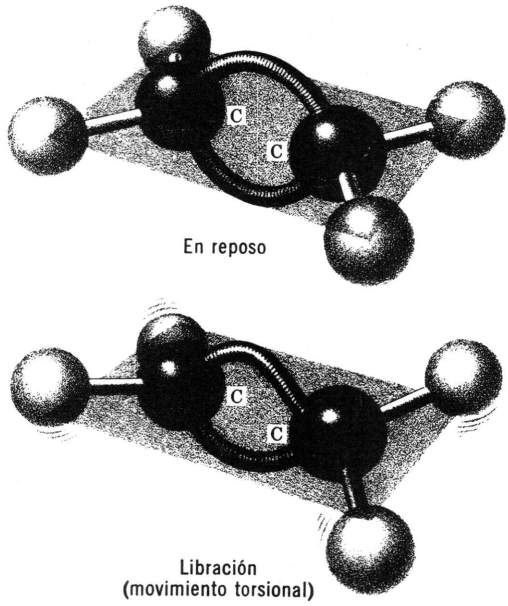
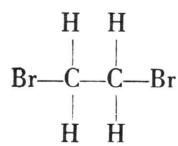


Fig. 10. Movimientos torsionales en etileno.

En una molécula como el etano, C_2H_6, los átomos de hidrógeno unidos a diferentes átomos de carbono tienden a permanecer tan alejados como sea posible el uno del otro. Así, la distribución más estable para el etano se muestra en la molécula cuya vista frontal y contrapeada se representa en la fig. 11. Si retorciéramos un grupo de CH_3 en relación con el otro, encontraríamos que la posición más *inestable* es aquélla en la cual los átomos de hidrógeno ya se encontrarían alineados hacia arriba cuando vemos la molécula al nivel de uno de los carbonos. Así, también aquí encontramos libración, movimiento en el cual el grupo 1-2-3 CH_3 de la fig. 11 se mece hacia adelante y hacia atrás en relación con el grupo 4-5-6 CH_3. Si observamos el puro movimiento de libración al nivel del átomo de carbono, encontraremos que el átomo de hidrógeno 1 no pasa hacia arriba del átomo de hidrógeno 4 ó 5, sino que se mece entre ellos. Como un grupo CH_3^- es rígido, el movimiento correspondiente también se presenta con los átomos de hidrógeno 2 y 3.

A bajas temperaturas, hay (en promedio) un movimiento liberacional asociado con el enlace sencillo carbono-carbono; a temperaturas suficientemente altas, hay una rotación esencialmente libre alrededor del enlace carbono-carbono. A temperaturas tan bajas que no se manifiesta la libre rotación, hay dos isómeros del



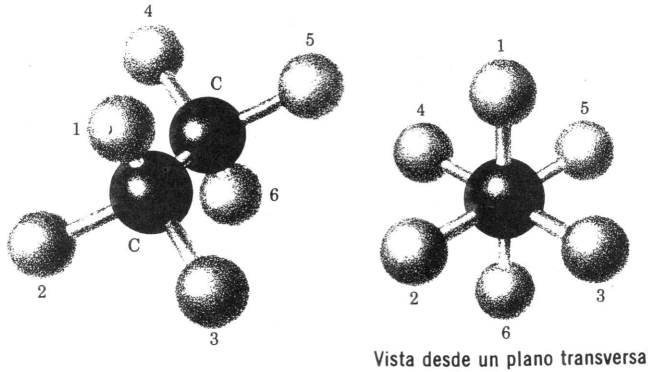


Fig. 11. Etano, configuración estable.

en uno de los cuales los átomos de bromo están muy cercanos entre sí, v.gr., en las posiciones 1 y 5 de la fig. 11, y la otra en la que están muy alejados, v.gr., en las posiciones 1 y 6 de la fig. 11. Sin embargo, a temperaturas ordinarias, se presenta la libre rotación alrededor de los enlaces sencillos y esta molécula tiene las propiedades esperadas si los dos grupos CH_2Br giraran uno con respecto al otro.

Grados de libertad. El análisis de las formas en que se mueve una molécula es demasiado complejo para intentar detallarlo. Sin embargo, es posible obtener alguna idea del problema meditando sobre la siguiente pregunta. ¿Cuántas coordenadas hay que especificar para localizar las posiciones de todos los átomos en una molécula que contiene N átomos? Para localizar la posición de cualquier átomo individual tenemos que especificar tres coordenadas cartesianas; por lo tanto, para localizar la posición de cada átomo en una molécula debemos especificar $3 \times N$ coordenadas. Por definición, las $3N$ coordenadas se llaman *grados de libertad.*

Al tratar sobre el gas ideal, dividimos la energía de una molécula en ε_K y ε_M. La ε_K se asoció con el movimiento de la molécula como un todo, es decir, el movimiento de su centro de masa. En cualquier molécula usamos tres de las $3N$ coordenadas para escribir este movimiento translacional de las moléculas, esto deja $3N - 3$ coordenadas para describir vibraciones y rotaciones. (Como es lógico, se deduce de lo anterior que para una molécula monoatómica sólo es necesario considerar el movimiento del centro de masa.) Sin justificación, observemos que para una molécula lineal sólo son necesarios dos de los grados restantes de libertad correspondientes a la rotación alrededor de los dos ejes principales, para describir la rotación, mientras que en una molécula no lineal se necesitan tres de los grados restantes de libertad que corresponden a la rotación alrededor de los tres ejes principales para describir la rotación. Los grados restantes de libertad se usan para describir vibraciones. Esta situación se resume en la tabla 2.

Capacidad calorífica de los gases. La capacidad calorífica de cualquier sustancia se define como la cantidad de energía que en forma de calor debemos suministrarle

TABLA 2. Grados de libertad

	Monoatómicos	Diatómico	Poliatómico lineal	Poliatómico no lineal
G. L.[a] totales	3	6	$3N$	$3N$
G. L.[a] de trans	3	3	3	3
G. L.[a] de rotación	0	2	2	3
G. L.[a] vibración	0	1	$3N - 5$	$3N - 6$

[a] Grados de libertad.

para elevar la temperatura de un mol en un grado centígrado. El valor de la capacidad calorífica a volumen constante se expresa generalmente con el símbolo C_v. Para cualquier gas

$$\bar{E}_T = N_0 \times (\bar{\varepsilon}_T) = N_0 \times (\bar{\varepsilon}_K + \bar{\varepsilon}_M)$$

en donde N_0 es el número de Avogadro y $\bar{E}_T$ es la energía de un mol de gas. La ecuación establece simplemente que la energía total es igual a la energía promedio por molécula multiplicada por el número de Avogadro. La teoría cinética de gases nos dice que $\bar{\varepsilon}_K = \frac{3}{2}kT$; por lo que podemos escribir:

$$\bar{E}_T = \tfrac{3}{2}RT + N_0\,\bar{\varepsilon}_M$$

en donde hemos sustituido $\frac{3}{2}N_0k$ por $\frac{3}{2}R$. Por definición $(dE_T/dT)_{\text{vol. const.}} = C_v$; por lo que

$$C_v = \tfrac{3}{2}R + N_0\left(\frac{d\bar{\varepsilon}_M}{dT}\right)$$

En la tabla 3 se expresan los valores típicos de C_v para varios gases.

Para un gas monoatómico la teoría es simple. Como $\bar{\varepsilon}_M = 0$, C_v es $\frac{3}{2}R$, y como R tiene un valor en calorías de 1.987 cal/° mol, estimamos que C_v, para un gas monoatómico, debe ser 3.0 cal/°mol, concordando excelentemente con los datos de la tabla 3.

Cuando $\bar{\varepsilon}_M$ no es cero y $d\bar{\varepsilon}_M/dT$ contribuye a C_v, la situación es más compleja. Para estos casos recurrimos a un argumento por analogía. Para los gases monoatómicos se encuentra una contribución de $\frac{1}{2}R$ para cada grado de libertad translacional. Esto es consecuencia del enunciado anterior respecto a la equipartición de la energía. La energía debida a la rotación también es un término exclusivamente de energía cinética. Ya que la forma en que se expresa la energía rotacional es similar a la de energía translacional, quizá se cumpla un principio similar para la rotación y obtenemos la contribución por medio de la $\bar{\varepsilon}_M$ de $\frac{1}{2}R$ hasta C_v por cada grado de libertad rotacional.† Consecuentemente, los grados de libertad

† Esta sugestión es un requisito tan estricto como la translación si tomamos el problema con rigorismo. Desafortunadamente, estos métodos no nos son accesibles.

TABLA 3. Capacidad calorífica de los gases

Gas	G. L. Vibracional	C_v (Temp. ambiente) (cal/°mol)	C_v I[a] (cal/°mol)	C_v (2 000°K) (cal/°mol)	C_v II[b] (cal/°mol)
He	0	3.01	3.0	3.01	3.0
Ar	0	3.00	3.0	3.00	3.0
H_2	1	4.80	5.0	6.3	7.0
O_2	1	4.96	5.0	6.3	7.0
N_2	1	4.95	5.0	6.3	7.0
H_2O	3	5.95	6.0	11.0	12.0
CO_2	4	6.7	5.0	11.1	13.0
NH_3	6	6.62	6.0	—	
CH_3OH	12	10.4	6.0	—	

[a] Valores calculados. Ver el texto.

rotacional contribuyen con 2 cal/°mol para las moléculas lineales (H_2, O_2, N_2, CO_2), y 3 cal/°mol para las moléculas no lineales (H_2O, NH_3, CH_3OH). Si añadimos estos valores a la contribución translacional, 3 cal/mol obtenemos los C_v I estimados en la tabla 3.

En el cálculo de C_v I para la tabla 3 ignoramos la contribución de los grados vibracionales de libertad a C_v. Es una buena aproximación para moléculas simples, ligeras, que estén a la temperatura ambiente. Pero a medida que aumenta la temperatura o aumenta el número de grados de libertad vibracional, despreciar la contribución de los grados de libertad vibracional, amplía la discrepancia entre C_v I y los valores experimentales. La teoría nos dice que a temperaturas elevadas cada grado de libertad vibracional con $2 \times R/2$ a la capacidad calorífica. Los valores enlistados para C_v II se calcularon sobre esta base. Se puede ver que a temperaturas elevadas las capacidades caloríficas se aproximan a estos valores.

Se puede adelantar el siguiente razonamiento superficial para explicar la contribución doble de la capacidad calorífica de los grados de libertad vibracional. Mientras que la energía de rotación o translación, un término de energía cinética sólo depende de la velocidad del cambio de una coordenada, es decir, una velocidad, la energía vibracional, que incluye tanto energía *cinética como energía potencial*, dependiendo ambas de la velocidad y de la posición, por lo que cada grado de libertad vibracional aparece dos veces en el término energía, es decir, una como una velocidad y otra como una coordenada de posición, mientras que cada grado de libertad translacional (o rotacional) aparece sólo una vez, es decir, como una velocidad.

GASES REALES

Desviación de lo ideal. La ley del gas ideal fue derivada para un modelo idealizado de un gas, en el cual las moléculas no tenían volumen y la energía era totalmente energía cinética. El tiempo que hemos dedicado a esta ley se justifica solamente si los gases reales se aproximan a este comportamiento. Las dos consi-

TABLA 4

Gas	V_{TPE} (litros)	Punto de ebullición
Ideal	22.413	
H_2	22.424	20°K
N_2	22.401	77°K
O_2	22.393	90°K
CO_2	22.263	195°K[a]
NH_3	22.083	240°K
CH_3Cl	21.878	249°K

[a] Se sublima

deraciones son aproximaciones; la pregunta real es: ¿Hasta qué punto tienen valor? Una forma de contestar esto es comparar 22.413 litros con los valores observados para los volúmenes de gases reales a TPE. Esto se ha hecho en la tabla 4. Nótese que todos los valores están muy cercanos al valor ideal. Hay, sin embargo, desviaciones, y éstas son más pronunciadas para los gases con los puntos de ebullición más altos.

Con una gráfica de PV/nRT contra P se obtiene un resumen más detallado de las desviaciones de los gases reales de la Ec. (5*b*). En la fig. 12, mostramos tal gráfica para un mol de nitrógeno a 0°C. A bajas presiones el cociente es muy cercano a la unidad, de acuerdo con la Ec. (5*b*), pero para presiones grandes el valor llega a ser primero más pequeño, y después mayor que la unidad. Por lo tanto, a presiones altas las consideraciones hechas al derivar la ley del gas ideal no se aplican a éste (o cualquier otro) gas real.

¿Cuáles son las causas de estas desviaciones del comportamiento ideal? Los datos de la tabla 4 y la fig. 12 dan una pista. En la tabla 4, las desviaciones del valor ideal de 22.413 cc TPE/mol son más evidentes para gases con puntos de ebullición mayores. Veremos que, cuanto mayor sea el punto de ebullición, más fuertes serán las fuerzas intermoleculares. Por lo tanto, para los gases que se dan en la tabla 4, las desviaciones de la idealidad son mayores cuando las fuerzas intermoleculares son significativas. ¿Cuándo podría ser más probable que fuera válida esta aproximación del gas ideal en donde no hay fuerzas intermoleculares? La aproximación es válida a bajas presiones y mucho más arriba del

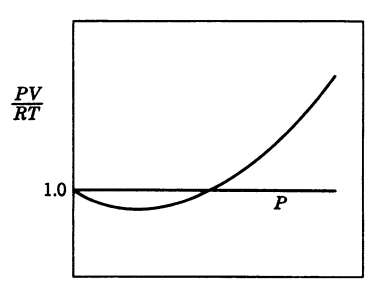


Fig. 12. Ley del gas ideal y gases reales.

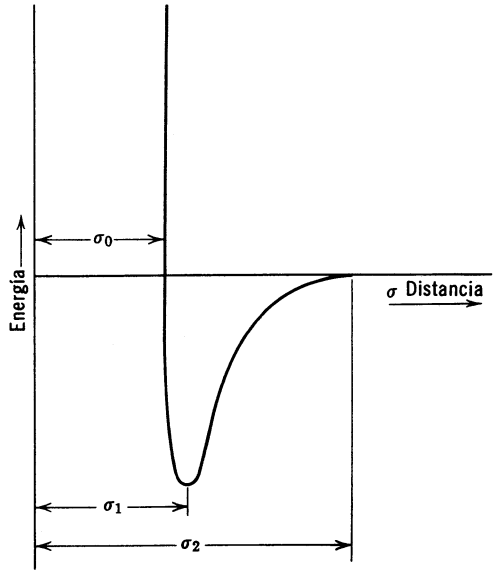


Fig. 13. Energía potencial como función de distancias intermoleculares.

punto de ebullición. Las fuerzas intermoleculares son fuerzas de corto alcance; aunque son grandes a distancias de 5 Å, son despreciables a 10 ó 15 Å. Por lo tanto, a bajas presiones, cuando hay distancias relativamente grandes entre las moléculas, las fuerzas intermoleculares son despreciables. Además, las temperaturas elevadas para las cuales la energía cinética es mucho mayor que la energía potencial originada por la atracción, favorecen el comportamiento ideal. *Así, las temperaturas elevadas y las presiones bajas favorecen el comportamiento ideal.*

Fuerzas intermoleculares. Las fuerzas intermoleculares son tanto de atracción como de repulsión. La fig. 13 muestra una gráfica esquemática de la variación de la energía potencial contra σ, la distancia intermolecular. (El origen de estas fuerzas se estudia en la pág. 253.) Para distancias entre σ_1 y σ_2 las fuerzas netas son de atracción. Estas son las fuerzas que primero se manifiestan por sí mismas al comprimir un gas y éstas corresponden a la depresión inicial de la fig. 12. A presiones mayores empiezan a dominar las fuerzas de repulsión. Estas fuerzas son las responsables del ascenso que se muestra en la fig. 12 a altas presiones.

El tamaño de las moléculas estimula la región de repulsión $\sigma < \sigma_1$. El trazo de la gráfica de energía potencial de la fig. 13 muestra un pronunciado ascenso en $\sigma < \sigma_0$. En esta región tenemos la curva del tipo que justamente esperaríamos si las moléculas fueran unas pelotas de billar casi incompresibles. Así en la curva de la fig. 13 identificamos también a σ_0 como la distancia intermolecular que corresponde al contacto de las moléculas consideradas como "esferas compactas". Una de las evidencias experimentales más convincentes de las fuerzas intermoleculares

es la de Joule. En un gas ideal, la energía depende solamente de la temperatura, y es independiente de la presión. Si dejamos dilatarse dicho gas dentro de un vacío (aumentando así la distancia intermolecular) esto no tendrá efecto sobre la energía del gas. Por otro lado, con los gases reales, cuanto más juntas estén entre sí las moléculas, más baja es la energía. Para separar esas moléculas, se requiere trabajo contra las fuerzas intermoleculares, pero, al hacerlo, aumentamos la energía potencial. En el experimento de Joule podemos ver que un gas se dilata dentro de un recipiente vacío y térmicamente aislado. Cuando se hace esto, el gas se enfría.† La razón es que la energía requerida para la expansión viene del propio gas, y se obtiene a expensas de la energía cinética; de aquí que la temperatura del gas disminuye. Este principio es utilizado para la licuefacción de los gases.

Ecuación de estado de van der Waals. Debido a la naturaleza del potencial intermolecular (fig. 13): *(a)* no queda disponible todo el volumen del recipiente para las moléculas del gas; *(b)* habrá asociaciones de moléculas del gas sobre el *promedio*. Las asociaciones de las moléculas del gas no son de vida larga, ya que las fuerzas intermoleculares son débiles, pero, en cualquier instante, una fracción definida de moléculas cae dentro de la esfera de influencia de otras moléculas y está débilmente enlazada. Las moléculas en estos grupos estarán constantemente cambiando, pero, en cualquier instante, el número promedio de grupos de cada tipo es el mismo.

Ahora podemos concebir racionalmente el comportamiento de los gases reales. Consideremos que se aplica la ley del gas ideal para los gases reales, dado que usaremos presiones "ideales" (P_I) y volúmenes "ideales" (V_I); es decir,

$$P_I V_I = RT$$

para un mol de un gas. Para calcular cuál es el volumen ideal, debemos considerar el volumen ocupado por las propias moléculas. En un mol de gas, habrá cierto volumen inaccesible, debido a que las moléculas ocupan espacio por sí mismas. Llamemos a este volumen inaccesible b, el cual varía con el volumen molecular. La relación entre el volumen ideal y V, el volumen del recipiente es

$$V_I = V - b$$

En un gas ideal, la presión es un producto del número de moléculas que pegan contra la pared y el momento transferido. En un gas real, el número de "moléculas" se reduce debido a que, en cualquier instante, algunas de las moléculas están asociadas. Por lo tanto,

$$P_I > P$$

donde P es la presión medida. La diferencia entre la presión real e ideal llega a ser más pronunciada cuando la densidad del gas aumenta; porque cuando el

† Esto no es siempre cierto en el experimento de Joule-Thomson.

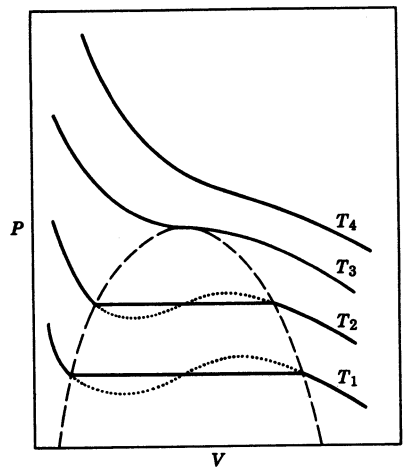


Fig. 14. Isoterma para un gas real.

gas es más denso, las fuerzas intermoleculares aumentan la asociación. Una ecuación que predice tal comportamiento es

$$P_I = P + \frac{a}{V^2}$$

donde a depende de fuerzas intermoleculares y varía de un gas a otro.

A muy bajas presiones, donde V es grande, cuando las fuerzas intermoleculares no tienen efecto, la asociación es despreciable y la presión ideal es igual a la presión real; también a muy bajas presiones, donde b es pequeño comparado con V, el volumen ideal es muy cercano al volumen real. Por tanto, para gases reales diluidos, la ley del gas ideal es una buena aproximación.

Combinando las ecuaciones anteriores obtenemos:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT$$

Esta es la ecuación de estado de van der Waals. Los valores de a y b para gases comunes se dan en la tabla 5. En la fig. 14 hemos tomado P contra V para esta ecuación a una serie de temperaturas. A bajas presiones y altas temperaturas, el comportamiento es el predicho por la ley del gas ideal. Si disminuimos la temperatura, notamos una desviación pronunciada del comportamiento ideal.

Supóngase, específicamente, que los datos de la fig. 14 representan el comportamiento del vapor. Entonces T_4 es alrededor de 500°C. A estas temperaturas, el vapor es un gas, sin importar la presión. Si enfriamos el vapor a 100° y lentamente aumentamos la presión, seguirá el comportamiento indicado por T_2. A presiones cercanas a 1 atm, aparecen pronunciadas desviaciones del gas ideal. ¡Finalmente, si intentamos aumentar la presión arriba de 1, obtendremos más bien una disminución drástica en el volumen, pero ningún cambio en la presión! ¡La presión permanece a 1 atm! Esto representa la condensación del vapor a agua líquida.

TABLA 5. Constantes de van der Waals

Gas	a (litros^2 atm)	b (litros)
He	0.03412	0.02370
H_2	0.2444	0.02661
N_2	1.390	.03913
O_2	1.360	.03183
CO_2	3.592	.04267
NH_3	4.170	.03707
CH_3Cl	7.471	.06483
H_2O	5.464	.03049
H_2S	4.431	.04287
Xe	4.194	.05105

Si continuamos aplicando la presión, el volumen seguirá cambiando hasta quedar reducido, aproximadamente, a un milésimo del volumen inicial; entonces encontramos que el vapor condensado es prácticamente incompresible, es decir, habrá un pequeño cambio en volumen con un incremento en la presión. En esta etapa, solamente hay presente agua líquida.

Siempre que, estando un gas real por debajo de una temperatura crítica, incrementemos la presión sobre el gas, se produce la condensación a una presión definida. La presión donde empieza la condensación es llamada *presión de vapor*. La presión de vapor aumenta con la temperatura hasta que, a una cierta temperatura, alcanzamos el punto donde —no importa cuanto sea comprimido el gas— no hay condensación. Este punto se encuentra en la curva T_3. La temperatura T_3 es llamada *temperatura crítica;* es la temperatura más allá de la cual no podemos condensar un gas en un líquido. El valor de esta temperatura crítica está determinado por los valores de las constantes de van der Waals, a y b, las cuales varían de un gas a otro.

La ecuación de van der Waals no produce las líneas rectas horizontales mostradas en la gráfica; produce las líneas punteadas. Las curvas punteadas corresponden a condiciones inestables. A presiones y volúmenes correspondientes a esta porción de la fig. 14, observamos el comportamiento indicado por las líneas horizontales. En algunos puntos de estas líneas horizontales coexisten el gas y el líquido.

PROBLEMAS

1. Calcúlese el peso, en kilogramos, de una columna de mercurio de 2.5 cm^2 de sección transversal y 760 mm de altura. La densidad del mercurio es aproximadamente 13.5 g/cm^3. ¿Se podría conocer la respuesta sin hacer los cálculos?

2. Dos columnas cilíndricas de mercurio, de 100 m de altura, tienen un diámetro de 5 000 cm y 10 000 cm respectivamente. Calcúlese la presión en dinas por centímetro cuadrado en el fondo de cada columna.

3. Un tanque de helio tiene un volumen de 56.6 lt. Si está lleno de helio a 136 atm, ¿qué volumen ocupará el gas a una presión de 1 atm? *Resp.* 7 770 lt.

4. Un tanque de hierro para helio contiene dicho gas a la presión de 136 atm a 25°C. El tanque se revienta a una presión de aproximadamente 476 atm. Si aquél está en un edificio que se incendia, ¿explotará antes de fundirse? El punto de fusión del hierro es 1 535° C.

5. La inspiración promedio de un adulto sin hacer ejercicio es de 250 cc TPE. Una persona hace un promedio de 15 inspiraciones por minuto. ¿Cuántas inspiraciones por minuto deberá hacer un buzo a 100 m bajo la superficie del océano, para tomar la misma cantidad de aire? (Presión aproximada 10 atm.)

6. ¿Cuál será el volumen de 100 cc de carbono medidos a TPE a la temperatura de su punto de ebullición y a 200 mm de presión? El punto de ebullición del carbono es 4 200°C.

7. ¿Cuál es el volumen de 100 cc de helio a TPE a la temperatura de su punto de ebullición (4°K) y a la temperatura de ebullición del carbono?

8. El oxígeno puede prepararse calentando clorato de potasio a 368°C. Si, después de la reacción, el oxígeno ejerció una presión de 7 mm en el *reactor caliente* (volumen 1 000 cc), ¿cuál será el volumen del oxígeno a TPE? *Resp.* 3.92 cc TPE.

9. Un químico está determinando el peso atómico de X. Para hacerlo, primero prepara un determinado número de sustancias gaseosas que contienen a X y analiza lo que contienen de X. Entonces llena un matraz de 324 cc con cada gas, a una presión de 3 atm, y a una temperatura de 302°C. Dense los pesos de los gases y de su análisis, calcúlese el peso de X en cada muestra de gas. Estos datos, junto con aquéllos para el O_2 puro, se dan en la tabla adjunta. ¿Cuál es el peso atómico más probable para X?

Gas	Peso total del gas	Peso de X en el gas
O_2	0.66 g	0.00 g
Compuesto A	———	0.78 g
Compuesto B	———	1.17 g
Compuesto C	———	2.34 g
Compuesto D	———	1.95 g
Compuesto E	———	1.17 g

10. Un químico prepara una serie de compuestos gaseosos, cada uno de los cuales contiene al nuevo elemento X. Para determinar el peso atómico de X, llena un matraz con cada uno de los compuestos en turno, ajusta la presión a 500 mm a una temperatura de 127°C, y pesa cada matraz. Entonces llena el matraz con Ar puro a una presión de 500 mm y 127°C. De estos resultados y del análisis químico de los compuestos, obtiene los datos de la tabla adjunta. ¿Cuál es el peso atómico más probable de X?

Gas	Peso total del gas	% peso de X
Ar	14.5 mg	0.0%
Compuesto A	232 mg	14.8%
Compuesto B	517 mg	4.99%
Compuesto C	42 mg	41.0%
Compuesto D	75 mg	80.3%
Compuesto E	110 mg	36.4%

11. Se recogen sobre agua 17 cc de oxígeno a 23°C. Si la presión total era de 540 mm, ¿cuántos centímetros cúbicos de gas seco se tendrán a TPE? *Resp.* 10.7 cc TPE.

12. Se produce hidrógeno electrolíticamente, y queda esencialmente saturado con agua a 30°C. Si se comprime a 136 atm, y se pone en un tanque, ¿cuál será la composición del gas a 30°C?

13. ¿Cuál es la densidad del C_2H_6 a 200°C y 100 atm? *Resp.* 77.3 g/litro.

14. Se hace burbujear oxígeno a la presión atmosférica (760 mm) a través de agua a 10°C. ¿Cuál es el tanto por ciento de agua en el gas? ¿Cuántos cc a TPE de agua contendrá 1 litro de la mezcla *resultante* de gases?

15. Una mezcla de gases a 300 mm de presión contiene C_2H_4 y H_2. Se añade un catalizador tal que la siguiente reacción se lleva a cabo lo más completamente posible.

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$$

La mezcla resultante tiene una presión de 200 mm. Cuál sería la composición inicial de este gas?

16. Si se mezclan 100 cc de hidrógeno a 300°C y 400 mm de presión con 200 cc de oxígeno a la misma temperatura y presión, ¿cuál será el volumen a TPE del gas seco que queda después de reaccionar para formar agua? ¿Cuál será la composición del gas después de reaccionar completamente?

17. La densidad de un gas X es 1 g/cc a −135°C y 500 atm. ¿Cuál será la densidad a TPE?

18. Un volumen de 227 cc de un gas a 25°C y 300 mm de presión peso 0.100 g. ¿Cuál es el peso molecular del gas? *Resp.* 27.4 g/mol.

19. Una molécula contiene carbono e hidrógeno en la proporción de 1 átomocarbono por cada átomohidrógeno. A 273°C y 2.0 atm, 1 litro de este gas pesa 4.96 g. Determínese la fórmula correcta.

20. Un gas formado por moléculas que sólo contienen átomos de oxígeno tiene una densidad de 4.28 g/litros a 273°C y 4 atm. ¿Cuál es la fórmula para este gas?

21. Una mezcla de helio y X en un matraz de 1 litro pesa 4 g. La presión es 872 mm y la temperatura 17°C. X congela a −7°C. Si la mezcla se enfría a −263°C, y la presión del recipiente es de 10 mm. ¿Cuál es el peso molecular de X?

22. Calcúlese la razón de la velocidad de difusión del hidrógeno a la velocidad de difusión del deuterio bajo las mismas condiciones.

*** 23.** Un gas está formado por 99% de H_2 y 1% O_2. *(a)* Calcúlese la velocidad de difusión de cada uno a través de un orificio de 10^{-10} cm^2 y a una presión total de 760 mm a 25° C. *(b)* ¿Cuál será la concentración de la primera cantidad de gas que sale a través del orificio? *(c)* Si la difusión se repitió cinco veces con los primeros indicios del gas solamente, ¿cuál sería la concentración final? *(d)* Si todo el gas original fuera difundido a través del orificio, ¿cuál sería la concentración final de H_2 y O_2?

24. Usando la ley del gas ideal, con P expresada en las unidades cgs adecuadas, calcúlese el valor de R en ergios por grado.

25. Calcúlese la $(\overline{v^2})^{1/2}$ de un átomo de hidrógeno a 25° C. *Resp.* 2.7×10^5 cm/seg.

26. Calcúlese la $(\overline{v^2})^{1/2}$ de un átomo de radón a 25° C.

27. Calcúlese la $(\overline{v^2})^{1/2}$ de un "átomo de aire" a 25° C. El aire contiene alrededor de 80% de N_2 y 20% de O_2. Calcúlese en pies por segundo y compárese con la velocidad del sonido, 1 100 pies/seg.

28. Calcúlese la energía cinética media de 1 molécula de oxígeno a 25° C.

29. Conviértanse las respuestas del problema 28 a calorías por mol con la ayuda del factor de conversión:

$$1 \text{ erg} = 2.39 \times 10^{-8} \text{ calorías}$$

30. El CO_2 puede producirse por la reacción

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow H_2O + CO_2 + 2NaCl$$

Si tenemos un exceso de carbonato de sodio, ¿cuántos gramos de HCl serán necesarios para producir 100 cc de CO_2 seco a 200° C y 450 mm de presión? *Resp.* 0.109 g HCl.

31. El cinc reacciona con el ácido sulfúrico de acuerdo con la siguiente reacción

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

Si se añadió suficiente cinc a una gran cantidad de ácido sulfúrico para producir 50 cc de hidrógeno, que se recogió sobre agua a 30° C y 760 mm de presión, ¿cuánto cinc fue añadido?

32. El carbonato de calcio se descompone de acuerdo con la reacción

$$CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO$$

Si se recogen 100 cc de CO_2 sobre agua a 223° C y 482 mm de presión, ¿cuántos gramos de óxido de calcio se han formado en la reacción?

33. En el proceso de Mond para la purificación del níquel metálico impuro se trató primero con monóxido de carbono gaseoso, para formar un compuesto volátil llamado carbonilo de níquel. Esta reacción puede representarse por la ecuación

$$4CO + Ni \rightarrow Ni(CO)_4$$

¿Qué volumen de monóxido de carbono se necesitará a 100° C y una atmósfera de presión, para poder purificar una libra de una mezcla que contiene 73% de níquel?

34. El hidruro de litio, al reaccionar con el agua, es una fuente adecuada de hidrógeno, el cual se obtiene de acuerdo con la siguiente reacción:

$$LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$$

¿Cuántos gramos de hidruro de litio serán necesarios para llenar un globo de 30 metros de diámetro, si la presión interna del globo es 800 mm y la temperatura es de 30° C? (Considérese que el hidrógeno está saturado con agua).

35. De acuerdo con el principio de Arquímedes, un cuerpo sumergido en un flúido, recibe un empuje de una fuerza igual al peso del líquido desalojado. En el aire, a la presión atmosférica normal y a 30° C, el globo mencionado en el problema 34 podría levantar un cierto peso. Si el globo de por sí (no su contenido) no tiene peso, ¿cuál sería el peso que levantaría? Considérese que el aire tiene un peso molecular efectivo de 28.8. Si el globo fuese llenado con helio en lugar de hidrógeno, ¿cuánto peso levantaría?

*** 36.** El CO_2 puro puede ser producido en el laboratorio de acuerdo con la reacción

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Ciertamente, este CO_2 está húmedo y hay que secarlo. Si producimos este CO_2 sin secarlo y obtenemos 500 cc de gas a 760 mm de presión y 30° C, ¿cuántos centímetros cúbicos de CO_2 puro serán producidos a TPE y cuántos gramos de bicarbonato de sodio serán consumidos?

37. La producción de ácido sulfúrico requiere la oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre, de acuerdo con la reacción

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

Para poder hacer esto en un experimento, se utiliza $KClO_3$ como fuente de oxígeno. ¿Cuántos gramos de $KClO_3$ deberán descomponerse para producir 10 g de SO_3? *Resp.* 5.11 g de $KClO_3$.

38. Si producimos nitrógeno por la descomposición del nitrito de amonio,

$$NH_4NO_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$$

y recogemos 1 lt del gas sobre agua a 100° C y 800 mm de presión, ¿cuántos gramos de nitrógeno hemos producido?

39. Calcúlese el volumen de O_2 requerido para quemar 100 cc de CH_4, C_2H_6, C_2H_4 y C_6H_6, considerando que los productos finales de la combustión son CO_2 y agua.

Resp. Para CH_4, 200 cc de O_2.

40. Las capacidades caloríficas a volumen constante (C_v) del C_2N_2 y del $AsCl_3$ cuando están en forma de gases son 18.6 y 18.0 cal/° mol, respectivamente. Considere que todos los grados de libertad contribuyen a la capacidad calorífica. Con bases en esta consideración, ¿qué puede decirse acerca de la estructura de las moléculas?

41. Calcúlense las capacidades caloríficas C_v de las siguientes moléculas a temperaturas altas y bajas: CCl_4, Xe, F_2, O_3, HCN y HCl.

42. La capacidad calorífica del vapor de yodo a temperatura alta es 0.0275 cal/° *por gramo de vapor.* ¿Es el yodo un gas monoatómico o diatómico?

43. Se acaba de descubrir X, una forma gaseosa de un nuevo elemento cuyo peso atómico es completamente desconocido. Por mediciones de la densidad del gas se establece que el peso molecular es 39.948. ¿Qué se establecería si los vapores de este gas son monoatómicos o poliatómicos?

44. Calcúlese el verdadero volumen a TPE del H_2S y Xe gaseosos partiendo de los datos de la tabla 5.

45. Un químico desea saber el peso molecular del N_2 a 0° C determinando el peso de 0.224 litros a 1, 100, 10,000 atm. Si considera que su comportamiento es ideal, ¿qué valores obtendría como peso molecular? (Use los datos de la Tabla 5) ¿Cuál será más correcto?

46. El número de Avogadro es alrededor de 6×10^{23} moléculas por mol. La constante de Van der Waals b para el nitrógeno es 0.03913 litros. En cualquier método empleado, use estos datos para obtener una estimación del diámetro efectivo de una molécula de nitrógeno.

47. Considérese que en un sólido las moléculas apenas se tocan. Basándose en los valores de b de la tabla 5 y de la densidad del nitrógeno sólido (1.0 gm/cm^3) estímese la densidad del hidrógeno y del xenón sólidos. *Resp.* 0.10 g/cm^3, 3.6 g/cm^3.

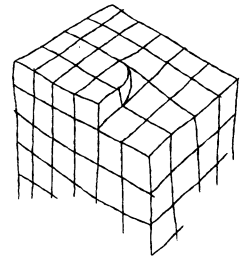
48. La densidad del mercurio es 13.6 gm/cm^3. Calcúlese el valor de b.

49. A temperaturas bajas la libración en el etano se considera más apropiadamente como un grado de libertad vibracional; a temperaturas altas, donde hay rotación libre, este grado de libertad se trata como un nuevo grado de libertad rotacional. Supóngase que, a temperaturas bajas y altas, contribuyen todos los grados de libertad y calcúlense los valores esperados para C_v. *Resp.* C_v baja = 42 cal/° mol; C_v baja = 41 cal/° mol.

50. Se pesa una muestra de CH_3Cl a 50° C y a una presión de 4 atm en un matraz con un volumen de 1.54 lt. ¿Cuál es el peso del gas, si éste se comporta idealmente? ¿Cuál es el peso del gas si se comporta como gas no ideal (tabla 5)?

51. Se calienta suavemente una muestra de agua líquida en un matraz de 1 litro hasta que se evapora totalmente. Esto ocurre a 56° C. ¿Qué peso de agua contendría si fuera un gas ideal? ¿Qué peso de agua estaría presente, si se tratara de un gas no ideal (tabla 5)?

8



Estructura cristalina

Las características obvias de los sólidos son tamaño y forma definidos, y una corporeidad mucho mayor que la de los gases. La forma definida y el tamaño requieren que los átomos o las moléculas de un sólido estén, más o menos, en posición fija; la corporeidad requiere que el empaque sea eficiente, en el sentido de que la mayoría de los espacios en un sólido, estén ocupados por los átomos mismos. Todos los sólidos tienen estas propiedades. Pero en su forma más estable, llamada cristal, un sólido tiene otra propiedad, la regularidad. Tales sólidos cristalinos están caracterizados por una disposición regularmente repetida, muy parecida a la de los ladrillos en una pared. Este orden es tan perfecto (idealmente), que la posición de cada átomo en un cristal que contiene billones de átomos puede ser especificada si se conocen las posiciones de unos cuantos átomos.

En los cristales se encuentran cuatro tipos de enlaces: *iónico, metálico, molecular* y *covalente.* Los tres últimos tipos están asociados con elementos de regiones específicas de la tabla periódica. Por ejemplo, los cristales metálicos están formados por los elementos localizados a la izquierda y debajo de una línea que comienza con el B en el primer período y se extiende diagonalmente a través del Si, As, Te y At. Los elementos a la derecha y arriba de esta línea forman la mayoría de los cristales moleculares. Los elementos a lo largo de la línea son llamados metaloides, o sustancias que tienen carácter parcialmente metálico y parcialmente no metálico. Muchos de ellos forman cristales covalentes.

Cuando un metal y un no metal se combinan, frecuentemente se produce una transferencia de electrones del metal al no metal con la formación de un cristal iónico, donde los iones son los bloques formadores del cristal. Ejemplos de éstos son el NaCl, BaF_2, Li_2O y GaS. No conducen apreciablemente la electricidad, son de ordinario transparentes y, cuando son sometidos a un impacto, se parten fácilmente a lo largo de direcciones definidas. Sin embargo, las generalizaciones deben aceptarse con precaución, ya que algunos cristales iónicos son fuertemente coloreados, otros muestran estructura fibrosa, como el asbesto, o estructura laminar, como la mica. Las propiedades de los cristales iónicos son más variadas que las de los metales.

Los cristales metálicos están formados por elementos puros o por las combinaciones de dos o más elementos en proporciones atómicas definidas o indefinidas.

Estos cristales poseen brillo metálico, conducen la electricidad y son maleables y dúctiles.

Cuando dos elementos no difieren mucho en electronegatividad, forman moléculas como el CH_4, PBr_3 y el SO_2. La unidad fundamental en la forma cristalina de estos compuestos es la molécula en lugar de los átomos o los iones. Tales cristales moleculares no conducen la electricidad y se vaporizan más fácilmente que los cristales metálicos o iónicos. Las fuerzas intermoleculares en tales cristales son mucho más débiles que las fuerzas entre iones o átomos metálicos.

Finalmente, tenemos los cristales covalentes, donde los enlaces por pares de electrones compartidos conectan a todos los átomos de un cristal dentro de una molécula gigante. En un diamante, cada átomo de carbono está enlazado a todos sus vecinos más cercanos por un enlace covalente de tal manera que los enlaces se extienden en forma continua a lo largo de todo el cristal siendo la molécula tan grande como el cristal. Este enlace da al cristal gran dureza y baja volatilidad.

DESCRIPCION DE LOS CRISTALES

Cristales. Nuestro estudio anterior sobre estructura trató de la distribución espacial de los átomos en las moléculas. Luego, nos enfrentamos con el problema de describir la localización en el espacio de cinco a quizá una docena de átomos, y el problema se pudo resolver por medio de un simple dibujo. Sin embargo, ahora queremos examinar los cristales, entidades que contienen no 10, sino quizá 10^{23} átomos. Es evidente que tendremos que desarrollar una técnica diferente para describir los cristales que la usada para las moléculas. Nos proponemos en esta sección, desarrollar estas técnicas. Para hacerlos, primero trataremos el empacamiento cerrado tridimensional. Escogemos esta estructura como nuestro punto de partida no sólo porque es el más relacionado con nuestra experiencia diaria, sino también porque constituye la estructura más común en los cristales metálicos lo mismo que es el arreglo usual para los aniones en los cristales iónicos.

Empacamiento compacto. Considérese el empacamiento de esferas más compacto posible. Las esferas empacadas en una caja ocuparían el espacio mínimo en la disposición mostrada en la fig. 1. Se tienen aquí hileras rectas de esferas, con otras adyacentes escalonadas, en tal forma, que aquéllas de la segunda fila ocupan las depresiones entre las de la primera fila. Si añadimos otra capa para formar un cristal tridimensional, encontramos que, con el empaque más compacto, las esferas añadidas ocuparán las depresiones que hay en los grupos de tres esferas en la primera capa.

Observando la esfera central oscura *C* (fig. 1), vemos que entre ella y las esferas contiguas, hay seis depresiones, marcadas como A B A B A B. Supóngase que una esfera en la depresión A_1 (fig. 2*a*); no podremos colocar una segunda esfera

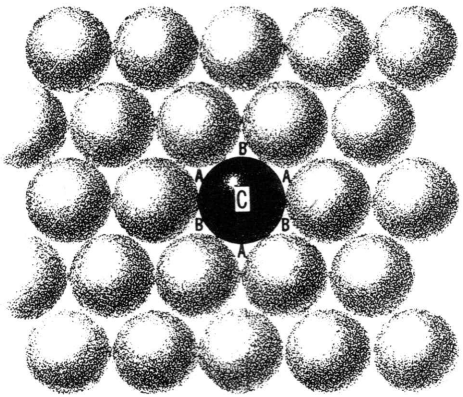


Fig. 1. Empaque compacto bidimensional.

en la depresión B_1 debido a que estando tan cerca de A_1, las esferas tendrían que penetrarse. Tenemos que colocar nuestra segunda esfera en A_2, y, por la misma razón, nuestra tercera esfera deberá ir en A_3. Si originalmente hubiéramos colocado la primera esfera en la depresión B_1, entonces hubiéramos tenido que colocar la segunda en B_2 y la tercera en B_3 (fig. 2*b*). Por lo tanto, tenemos dos oportunidades para la segunda capa, y una excluye a la otra.

Ahora supóngase que escogemos las depresiones A para la segunda capa y las llenamos todas con esferas. ¿Cuáles son las posibilidades para la tercera capa? Se muestran éstas en las figs. 2*c* y 2*d*. Podemos colocar la primera pelota en la tercera capa directamente sobre la pelota *C* de la primera capa. Esto excluye el uso de las depresiones sobre B. Si seguimos esta elección A C consecuentemente, obtendríamos una serie de capas A C A C A C, etc., a través de todo el cristal. Tal distribución se llama empaque compacto hexagonal.

Ahora considérese la otra elección representada en la fig. 2*d*. Aquí colocamos la esfera sobre una posición B (marcada B′) en lugar de hacerlo sobre la posición C. Las posiciones sobre C se excluyen en esta capa. Ahora, la primera capa tiene esferas C, la segunda esferas A y la tercera esferas B. Si construimos consecuentemente sobre este modelo, tendremos un patrón C A B C A B C A B C A B, etc.; este tipo de arreglo se conoce como empaque compacto cúbico. En ambos empaques, el cúbico y el hexagonal, se efectúa la máxima economía de espacio. Un cristal con *cualquiera* de esas estructuras tiene un 74% del espacio lleno con los átomos esféricos, y solamente el 26% del espacio está vacío.

El cristal perfecto. Los estudios sobre la estructura cristalina usualmente se basan en una abstracción llamada "cristal perfecto". Un "cristal perfecto" es aquél en el cual la estructura es perfectamente periódica; pero los cristales reales nunca son perfectamente periódicos. Dos razones que explican las desviaciones de este ideal son: la extensión finita de los cristales y la existencia de defectos estructurales.

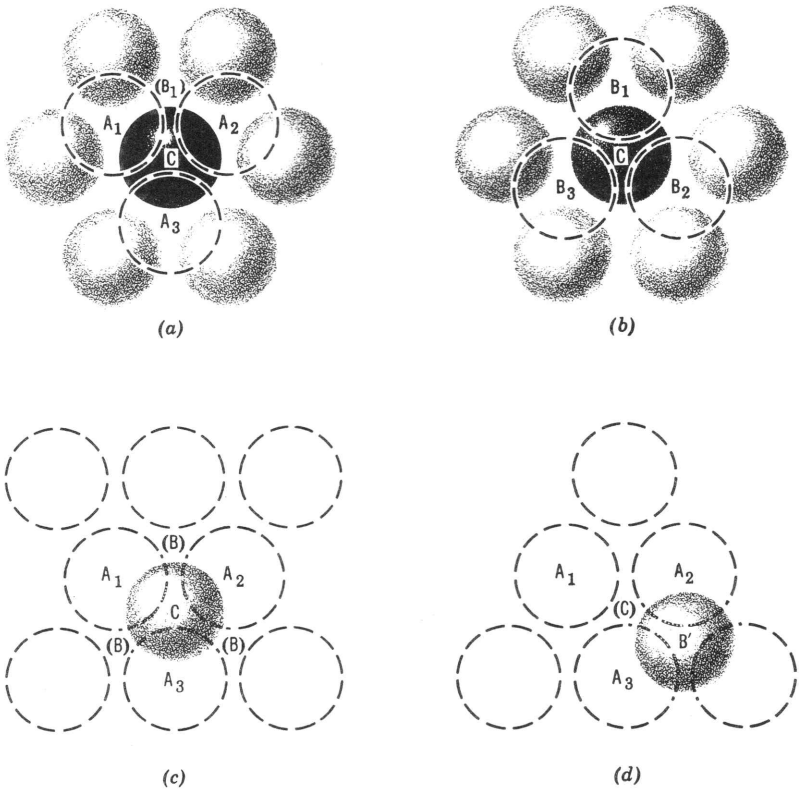


Fig. 2. Empaque compacto.

Para el cristal perfecto, cada unidad repetida (uno o más átomos) está rodeada por unidades idénticas a cualquier otra unidad constitutiva. Los cristales reales tienen una superficie, ya que son finitos. Los átomos dentro del cristal están rodeados por átomos inmediatos en todas direcciones, pero los átomos de la superficie no tienen contiguos sobre ellos. Para evitar considerar las imperfecciones que deben existir cerca de la superficie, se considera que siempre examinaremos las propiedades de una región de periodicidad aproximadamente perfecta, bastante dentro del cristal.

Los cristales preparados en el laboratorio nunca estarán libres de rastros de impurezas que destruyan su perfecta periodicidad. Aunque ello ocurriera, se puede mostrar que, sobre el cero absoluto, esperaríamos que ciertos átomos estarían fuera de posición. Esperaríamos también defectos de hacinamiento; por ejemplo, en el arreglo A B C A B C... característico de un empaque cúbico, pueden existir algunas capas con disposición hexagonal C A C A C A... Por lo tanto, observamos que un cristal perfecto, como un gas ideal, es solamente un modelo y no una

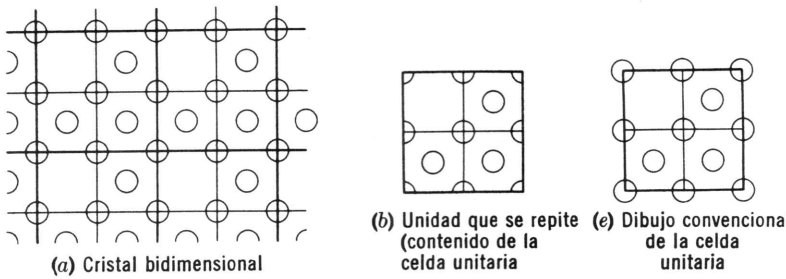


Fig. 3. Celda unitaria.

realidad física. El éxito del modelo es que nos proporciona datos que, bajo las condiciones ordinarias, se aproximan a la verdad.

La celda unitaria. Considérese el cristal hipotético bidimensional mostrado en la fig. 3*a*. Supóngase que este cristal se extiende indefinidamente en el plano del papel. Para describir tal cristal, solamente necesitamos hacerlo con la unidad que se repite, una unidad de la cual puede ser construido el cristal completo, de la misma manera que puede construirse una cadena larga conectando los eslabones individuales. Así, un grupo de unidades que se repiten (como aquéllas mostradas en la fig. 3*b*) unidas, reproducen el cristal bidimensional mostrado en la fig. 3*a*. Si los círculos de la fig. 3*b* representan átomos, este esquema horrorizaría a los químicos; esta estructura unida tiene cuatro cuartos de átomo, cuatro unidades de átomos y cuatro átomos enteros, un conjunto de siete átomos en total; para dibujarlo, tendríamos que partir los átomos. Los químicos representan la unidad que se repite por un dibujo, como se ve en la fig. 3*c*. En este dibujo, el cuadrado

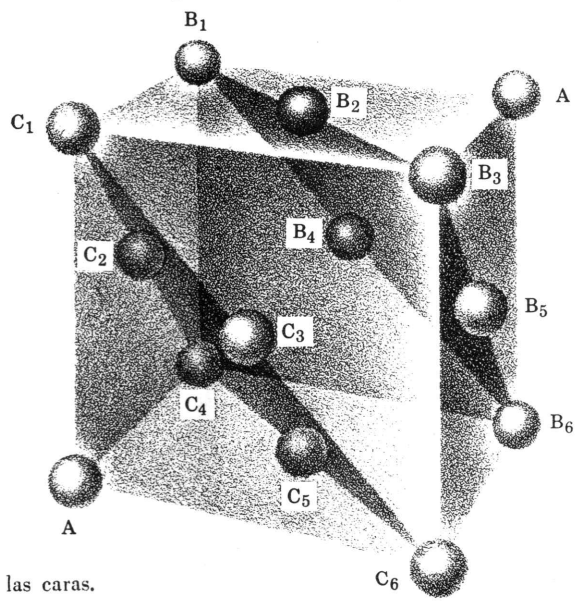


Fig. 4. Celda unitaria centrada en las caras.

circunscribe la unidad de repetición. Aun cuando se muestra un total de doce átomos, solamente cuatro de ellos se hallan totalmente dentro de la celda unitaria. Los cuatro átomos a los lados del cuadrado están compartidos entre dos celdas unitarias, mientras que los de las esquinas lo están entre cuatro celdas unitarias; de aquí que el número total de átomos dividido por el número total de celdas unitarias, es decir, el número promedio de átomos por celda unitaria, es siete, el mismo que antes.

La extensión de esta descripción a tres dimensiones no entraña conceptos nuevos. Las figuras 4 y 5 muestran las celdas unitarias para dos estructuras comunes. La primera, la celda unitaria *cúbica centrada en las caras*, tiene un átomo en cada esquina de un cubo y uno en el centro de cada cara. El número total de átomos que se muestra es catorce. En la celda unitaria *cúbica centrada en el cuerpo* (fig. 5) el número total de átomos mostrados es nueve; ocho están en las esquinas y uno en el centro del cubo.

Para producir un "cristal perfecto", unimos las celdas unitarias en tal forma que llenen el espacio total. Cuando hacemos esto con las celdas unitarias cúbicas centradas en las caras, encontramos que cada uno de los átomos de las caras está compartido entre dos celdas unitarias, en tal forma, que solamente la mitad de los seis átomos de dichas caras pertenecen a la celda unitaria representada; además, encontramos que los átomos de las esquinas están compartidos entre ocho celdas unitarias, de manera que solamente un octavo de los átomos de las esquinas pertenece a esta celda unitaria. Por tanto, un total de cuatro átomos pertenece enteramente a cada celda unitaria.

$$\tfrac{1}{2}(C_3 + B_4 + B_2 + C_5 + B_5 + C_2) + \tfrac{1}{8}(A' + C_6 + B_6 + C_4 + B_1 + A + B_3 + C_1) = 3 + 1 = 4$$

En la celda centrada en el cuerpo, cada átomo de las esquinas sirve como un átomo común para ocho celdas unitarias; de aquí que cada uno contribuye con un octavo de átomo a la celda unitaria representada. El átomo del centro, por otro

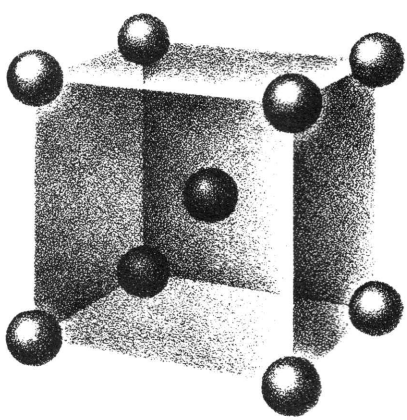


Fig. 5. Celda unitaria centrada en el cuerpo.

lado, pertenece completamente a la celda unitaria. Todos juntos proporcionan dos átomos por celda unitaria.

Podemos calcular la fracción de espacio vacío en la celda unitaria si los átomos mostrados en las figs. 4 y 5 son esferas que se tocan. Para la celda centrada en el cuerpo, un 32% del espacio está vacío; para la celda centrada en las caras, el 26% del espacio está vacío. El último valor es el encontrado para el empaque compacto de la fig. 2. En la fig. 4, las capas representadas están en el mismo plano y tienen este empaque compacto. Hay partes de cuatro capas de éstos, perpendiculares a la diagonal AA'. Estas capas son tales, que no hay átomos A ni sobre los átomos de la capa B ni sobre los de la capa C, pero sí directamente sobre A. Esta es la disposición A B C mostrada en la fig. 2*d*. Por lo tanto, el empaque cúbico centrado, es el mismo que el empaque cúbico compacto.

Número de coordinación. El propósito de la celda unitaria es indicar lo que hay en los alrededores de un átomo (o molécula) en un cristal. Para ver estos alrededores debemos no solamente familiarizarnos con la celda unitaria, sino también representar la estructura que resulta cuando se juntan las celdas unitarias. Una ayuda muy útil para ello, es el número de coordinación, que es el número de átomos más cercanos al átomo en cuestión. Como ejemplo, considérese la distribución del empaque en dos dimensiones (fig. 1). Aquí el número de coordinación es 6, ya que son seis los vecinos más cercanos a cualquier átomo. Pero, ahora, considérese un átomo en cualquier disposición de empaque compacto en tres dimensiones. En el mismo plano lo tocan seis átomos, tres del plano de arriba, y tres del plano de abajo; por lo tanto, en conjunto, un átomo tiene doce vecinos más cercanos, de manera tal que el número de coordinación es 12.

El número de coordinación (12) determinado para el empaque compacto es el mismo que el de la celda unitaria centrada en las caras.

Considérese el átomo marcado como B_2 en la fig. 4. Los átomos más cercanos a él están, los cuatro, localizados en la misma cara, más los cuatro átomos localizados en el centro de las caras adyacentes, es decir, aquéllos marcados como A B_1 C_1 B_3 y B_4 B_5 C_3 C_2. Para encontrar el número de coordinación, debemos, no sólo considerar esta celda unitaria, sino también las celdas unitarias que se unen al plano A B_1 C_1 B_3. Al hacer esto, encontramos que B_2 tiene otros cuatro vecinos cercanos en esta celda unitaria adyacente, localizados en las posiciones centradas en las caras correspondientes a C_2, C_3, B_4 y B_5. Por lo tanto, para la celda centrada en las caras, el número de coordinación es de nuevo 12.

Compruébese que el número de coordinación de los átomos de las esquinas en la fig. 4 es también 12 y que el de los átomos de la fig. 5 es solamente 8.

METALES

Estructura electrónica. Los metales están caracterizados por núcleos bien protegidos, es decir, la nube electrónica central reduce la carga nuclear efectiva percibida por los electrones externos, hasta un valor relativamente bajo. Debido a esto,

los electrones externos están retenidos débilmente; de aquí que alrededor de los átomos metálicos la nube electrónica sea extensa, si se compara con la de los no metales. Un átomo metálico estaría representado por una molécula iónica rodeada por una nube difusa de electrones.

El esquema de un átomo neutro de níquel aislado, estaría representado por un núcleo con 28 cargas + en el centro de una nube electrónica aproximadamente esférica y relativamente densa y que consiste en una molécula atómica interna y central de 26 electrones. Esta estructura interna, con una carga neta de +2, está rodeada por una nube esférica con carga muy tenue, formada por los dos electrones remanentes del nivel 4*s*.

Cuando se juntan 10^{23} átomos de níquel para formar un cristal, la disposición del empaque se debe, en gran parte, al resultado de dos tipos de fuerzas. En principio, hay una repulsión mutua de cargas iguales. Por eso, las estructuras internas de los átomos, cada una con una carga +2, tenderían a repeler bruscamente a cada una de las otras si sólo ellas estuvieran presentes. Si sólo estuvieran presentes las nubes tenues de electrones 4*s*, también se repelerían. Pero, debido a la atracción de cargas diferentes, las nubes de electrones 4*s* tienden a mantener a las estructuras internas dentro de ellas, y éstas evitan que las nubes se disipen. Este balance de fuerzas produce dos resultados. Primero, las nubes de electrones 4*s* de los átomos individuales se juntan en una nube común, de electricidad negativa, desparramada a través del cristal, en el cual no puede decirse que ningún electrón 4*s* en particular está asociado con ningún átomo en particular. Entonces, dentro de esta nube común, las estructuras internas se mueven juntas en un arreglo ordenado, como pelotas de tenis rígidamente empacadas en hileras regulares en una caja. La disposición favorecida será aquélla en la cual la mayoría de los espacios vacíos entre las estructuras internas iónicas sumen el volumen más pequeño posible; a esto se le llama empaque compacto. Esta disposición de las estructuras internas de los átomos es el origen de las propiedades características del níquel y de otros cristales metálicos.

Estructura cristalina de los metales. La estructura común de los metales es el empaque compacto, aunque también se encuentra la estructura centrada en el espacio. La tabla 1 da una lista de las estructuras de los elementos del lado izquierdo

TABLA 1. Estructura de los metales

Li (b, c)	Be (c)		B (o)		C (d)
Na (b)	Mg (c)		Al (c)		Si (d)
K (b)	Ca (c)	Sc (c)		Ga (o)	Ge (d)
Rb (b)	Sr (c)	Y (c)		In (c)	Sn (d, c)
Cs (b, c)	Ba (b)	La (c)		Tl (c)	Pb (c)

d = diamante; b = cúbico centrado en el cuerpo;
c = empaque compacto; o = otros.

de la tabla periódica. Obsérvese que si trazamos una línea que divida las estructuras metálicas de las otras, ésta será la que separe a los metales de los no metales.

Los metales alcalinos, que consideramos como más metálicos, tienen el arreglo cúbico centrado en el cuerpo en lugar del empacamiento compacto esperado para los metales. Las razones de ello no son obvias, pero se relacionan con el gran tamaño de estos átomos. Todos los metales, aun los cúbicos centrados en el cuerpo, deberían tener un empacamiento compacto a bajas temperaturas o a altas presiones; el litio, por debajo de $-190°$ C, asume una estructura de empaque compacto, mientras que el cesio adquiere esta estructura a altas presiones.

De los treinta metales de transición, veintitrés presentan empaque compacto, cinco tienen estructuras centradas en el cuerpo y dos no muestran ninguno. El arreglo de empaque compacto no siempre es el más estable a temperaturas ordinarias, ni es perfecto. En otras palabras, a la temperatura ambiente, el hierro tiene una estructura centrada en el cuerpo; solamente a temperaturas elevadas tiene la estructura centrada en las caras. Además, en los metales de la línea divisoria como el cinc, la estructura de empacamiento compacto está distorsionada.

CRISTALES IONICOS

En la mayoría de los cristales iónicos, los cationes tienen aniones por vecinos inmediatos y viceversa. Así, la disposición espacial de los iones en cristales iónicos es básicamente diferente de la que hay en los metales. En el caso de los metales, estamos interesados en el empaque de esferas del mismo tamaño y con las mismas propiedades; en un cristal iónico, todavía estamos interesados en el empaque de esferas, pero ahora las esferas son de diferentes tamaños y tienen propiedades diferentes.

Estructura atómica de cationes y aniones. En el estudio del enlace químico, notamos que los procesos involucrados en la formación de un cristal iónico a partir de los átomos gaseosos son para el NaCl los siguientes:

$$\begin{aligned} &Na_g \rightarrow Na^+ + e^- && I_z \\ &Cl_g + e^- \rightarrow Cl^- && E_a \\ &Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl_{xtal} && \text{L.E.} \end{aligned}$$

El primer paso comprende la ionización, que es más fácil para los metales; el segundo comprende la captura de electrones, la cual es más favorable para los no metales; el tercero comprende la atracción interiónica y la repulsión de los iones empacados en una retícula definida, esto es, la energía reticular. Los dos primeros términos quedan determinados por las estructuras atómicas de los átomos generadores de cationes y aniones. Son más favorables cuando los átomos difieren bastante en electronegatividad. El último término está determinado por el arreglo de los iones en el cristal, es decir, por la estructura cristalina. Esta estructura está muy influida por factores geométricos tales como el tamaño de los iones.

TABLA 2. Propiedades de los cationes

	r Å	$\frac{r_m}{r_{O^{-2}}}$	$x_O - x_m$		r Å	$\frac{r_m}{r_{O^{-2}}}$	$x_O - x_m$		r Å	$\frac{r_m}{r_{O^{-2}}}$	$x_O - x_m$
Li^{+1}	0.68	0.48	2.5	Na^{+1}	0.95	0.68	2.6	K^{+1}	1.33	0.95	2.7
Be^{+2}	0.31	0.23	2.0	Mg^{+2}	0.65	0.47	2.3	Ca^{+2}	0.99	0.71	2.5
B^{+3}	0.20	0.14	1.5	Al^{+3}	0.50	0.36	2.0	Sc^{+3}	0.81	0.58	2.2
C^{+4}	0.15	0.11	1.0	Si^{+4}	0.41	0.29	1.7	Ge^{+4}	0.53	0.38	1.7

En esta tabla r Å representa el radio efectivo del ion, y $r_m/r_{O^{-2}}$ indica la razón de este radio iónico y el del anión O^{-2}. Se da la columna marcada con $x_O - x_m$ para la diferencia de electronegatividades entre el oxígeno y el átomo en cuestión.

En la tabla 2, tenemos una lista de los radios iónicos de algunos cationes y se han comparado éstos con el del anión O^{-2}. Hemos usado un radio de 1.40 Å para el ión O^{-2}, pero se debe enfatizar que los radios iónicos aparentes, calculados a partir del espaciamiento interiónico, varía un poco de compuesto a compuesto. Por ejemplo, si consideramos que el radio iónico para el O^{-2} es siempre 1.40 Å, el espaciamiento interiónico en varios compuestos en que aparece el litio con cuatro vecinos cercanos, revela que el radio iónico para el Li^+ varía hasta en 0.1 Å. El hecho de que el radio iónico varía de compuesto a compuesto, nos evita insistir en las conclusiones cuantitativas basadas en su valor, pero es, con todo, útil para deducir aspectos cualitativos de estructura. Se usarán de este modo los radios iónicos enlistados en la tabla 2 (tomados de los reunidos por Pauli). Son evidentes algunas tendencias: primero, en cualquier familia, el tamaño de los iones aumenta con el peso atómico; segundo, en un período dado, el radio disminuye con el aumento de la carga positiva; tercero, la mayoría de los cationes es más pequeña que los aniones. Estos resultados se basan en principios obvios.

Siempre que comparamos enlaces iónicos con covalentes especificamos las diferencias en grado más que diferencias en clase de enlace químico. Sin embargo, esto es conveniente para tener una base para clasificar a los cristales. Por lo tanto, digamos (con completo conocimiento de que la división es artificial) que, si la diferencia de electronegatividad es mayor que 1.7, el enlace es iónico, y si es menor que 1.7, el enlace es covalente.

Consideraciones geométricas. Los requisitos geométricos de los cristales iónicos son similares a los de los metales, ya que en ambas estructuras se efectúa un equilibrio de atracción y repulsión. Se puede ver que la forma más fácil de obtener este equilibrio es a través del empaque compacto. Veamos qué pasa cuando empacamos a los cationes alrededor de los aniones en su empaque compacto bidimensional (fig. 1). Podemos empacar seis cationes alrededor del anión negro. Pero, una vez que hagamos esto, cada catión tendrá dos vecinos más cercanos, que también serán cationes. Esto resulta improbable; por lo tanto, el empaque compacto que se halla en los metales no se encuentra en los cristales iónicos.

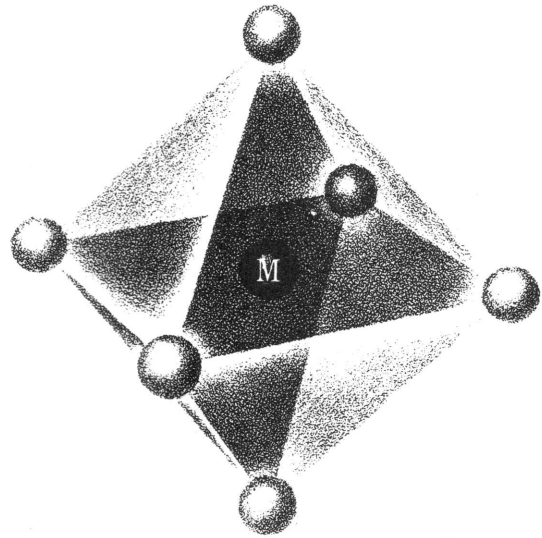


Fig. 6. Coordinación octaédrica.

Los números de coordinación que tienen comúnmente los cristales iónicos son 8, 6 y 4. Cuando un catión posee un número de coordinación de 8, la disposición (llamada cúbica) es como la de la fig. 5, con un catión como esfera central y los aniones como las esferas de la periferia. Un número de coordinación de 6 comprende la configuración octaédrica mostrada en la fig. 6 con los aniones en las esquinas del octaedro y el catión en el centro. Un número de coordinación de 4 corresponde a la disposición tetraédrica de la fig. 8. En todas estas configuraciones, los aniones están dispuestos en tal forma que la distancia entre ellos es la máxima compatible con la distancia de enlace y el número de coordinación del catión.

La fig. 7*a* muestra una perspectiva (desde arriba) de la coordinación octaédrica. En este esquema, el catión es lo justamente grande para que los aniones puedan tocar al catión y todavía mantener sus distancias de los otros aniones. Cuando el catión se hace más pequeño, las distancias interatómicas disminuyen con el correspondiente aumento en repulsión. Estas repulsiones llegan a ser muy grandes cuando los aniones se tocan; por lo tanto, en el caso mostrado en la fig. 7*b*, el catión ha alcanzado su tamaño crítico. Si el catión llega a ser todavía más pequeño, una mayor aproximación de los aniones a los cationes, requiere una interpenetración de las nubes cargadas y un aumento enorme en la energía de repulsión. Por eso la configuración octaédrica llega a ser tan inestable cuando el catión alcanza este tamaño crítico, que la configuración tetraédrica, con menor número de "enlaces" catión-anión y con distancias anión-anión mayores, llega a ser la forma estable.

Debe satisfacerse una relación geométrica entre el radio del anión, r_A, y el radio crítico del ion metálico, r_m. El cateto y la hipotenusa del triángulo recto indicado tienen las siguientes dimensiones:

$$\text{Hipotenusa} = 2r_A + 2r_m$$
$$\text{cateto} = 2r_A$$

Por lo tanto

$$(2r_A)^2 + (2r_A)^2 = (2r_A + 2r_m)^2$$

Si despejamos la razón de r_m a r_A, encontramos

$$r_m/r_A = 0.414$$

Así, siempre que la razón del radio del catión al del anión sea menor que 0.414, es probable la transición de una configuración octaédrica a tetraédrica.

Argumentos similares se aplican a otras configuraciones. Si repetimos estos argumentos, encontramos que la razón crítica para la coordinación cúbica es 0.732, mientras que para la razón tetraédrica es 0.225. Estas razones críticas son

cúbica (88) $\overset{0.732}{\rightleftarrows}$ octaédrica (6) $\overset{0.414}{\rightleftarrows}$ tetraédrica (4) $\overset{0.225}{\rightleftarrows}$ triangular (3) $\overset{0.155}{\rightleftarrows}$ linear (2)

Ahora supóngase que tenemos un compuesto que, con base en la electronegatividad, es iónico. Si el radio es 0.60, ¿qué podemos decir? Por lo anterior, es evidente que el número de coordinación más probable es 6; sin embargo, 4 también es posible. Por otro lado, un número de coordinación de 8 es improbable, porque con este número de coordinación, tenemos una interpenetración de nube de carga del anión o del catión en los intersticios del arreglo cúbico de los aniones. Si la razón de radios fuera 0.70, ¿podríamos definitivamente asegurar un número de coordinación de 8? ¡No! El radio iónico no es suficientemente preciso para diferenciar entre 0.70 y 0.73.

Cristales iónicos y empaque compacto. Es imposible para ambos, aniones y cationes, tener una estructura de empaque compacto, pero, si uno de los iones es más grande que el otro, es común que los iones más grandes, solos, formen una estructura

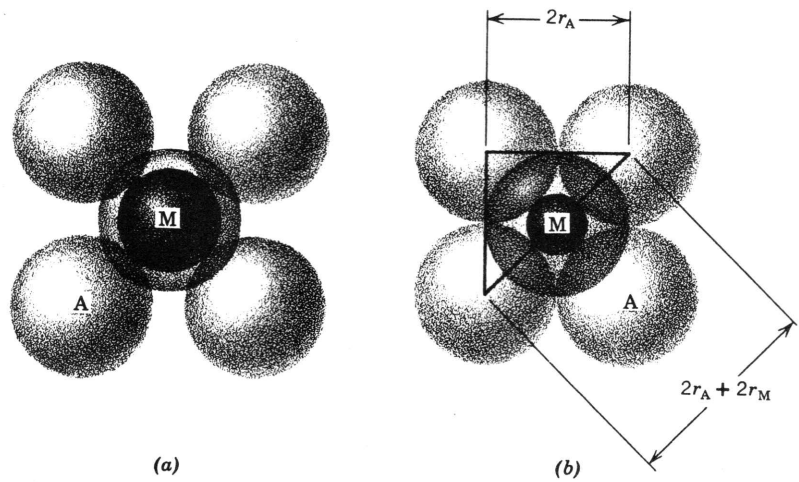


Fig. 7. Coordinación octaédrica, vista superior.

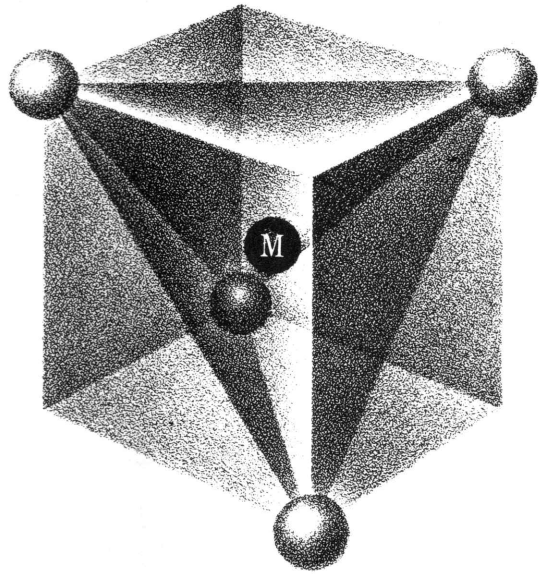


Fig. 8. Coordinación tetraédrica.

de empaque compacto, y los iones más pequeños llenen los huecos en esta estructura. Veamos cómo son los intersticios entre dos capas en un empaque compacto. En un empaque compacto, se logra el mínimo espacio vacío cuando se acomoda una esfera en la depresión formada por otras tres esferas empacadas juntas en dos dimensiones (fig. 2). Este acomodo no es perfecto, ya que las depresiones no quedan ocupadas completamente. Si se colocara una pequeña esfera en este espacio vacío remanente, quedaría en el centro del triángulo formado por los tres átomos de la capa empacada en forma compacta y estaría debajo de un átomo de la capa superior. Esta es la configuración tetraédrica mostrada en la fig. 8. Si nos referimos a la fig. 9*a*, vemos que entre dos capas de empaque compacto hay un hueco sobre cada átomo de la primera capa y uno debajo de cada átomo en la segunda capa. En una estructura de muchas capas de empaque compacto habrá un hueco tetraédrico sobre y debajo de cada átomo; de aquí que habrá dos veces tantos intersticios tetraédricos como átomos empacados.

En la fig. 9*a*, las líneas punteadas T_2 y T_1, indican dos hileras de intersticios tetraédricos. En la línea T_2, la base del tetraedro está formada por tres átomos en la primera capa, y el ápice es un átomo de la segunda capa. En la línea T_1, la base está formada por tres átomos de la capa superior y el ápice es un átomo en la primera capa. Una vista lateral (fig. 9*b*) de las primeras dos hileras en ambos planos empacados en forma compacta, muestra más claramente las diferencias. Los huecos T_1 y T_2 (debajo de las cruces) están a diferentes alturas sobre la primera capa empacada y escalonados uno con respecto al otro.

Además de los intersticios tetraédricos, hay intersticios octaédricos entre dos capas. Si nos referimos a la fig. 6, vemos que un catión octaédricamente coordinado está emparedado entre dos grupos de aniones. Cada grupo de aniones tiene tres

aniones en las esquinas de un triángulo equilátero, y el triángulo situado a un lado del catión está invertido con respecto al triángulo del lado opuesto. Dicha disposición se observa entre los intersticios interplanares indicados por la flecha en la fig. 9*a*. Las tres esferas en la capa inferior, que están más cercanas al intersticio forman un triángulo; las esferas de la capa inferior más próximas al orificio forman otro triángulo invertido con respecto al primero inferior. La línea de tales intersticios octaédricos está indicada por la línea punteada *O*. En una estructura de empaque compacto, el número de intersticios octaédricos, es igual al número de átomos presentes, y los intersticios se hallan en medio y entre las capas de tal empacamiento. La relación existente entre las capas empacadas juntas y sus intersticios, se muestra en la fig. 9*c*.

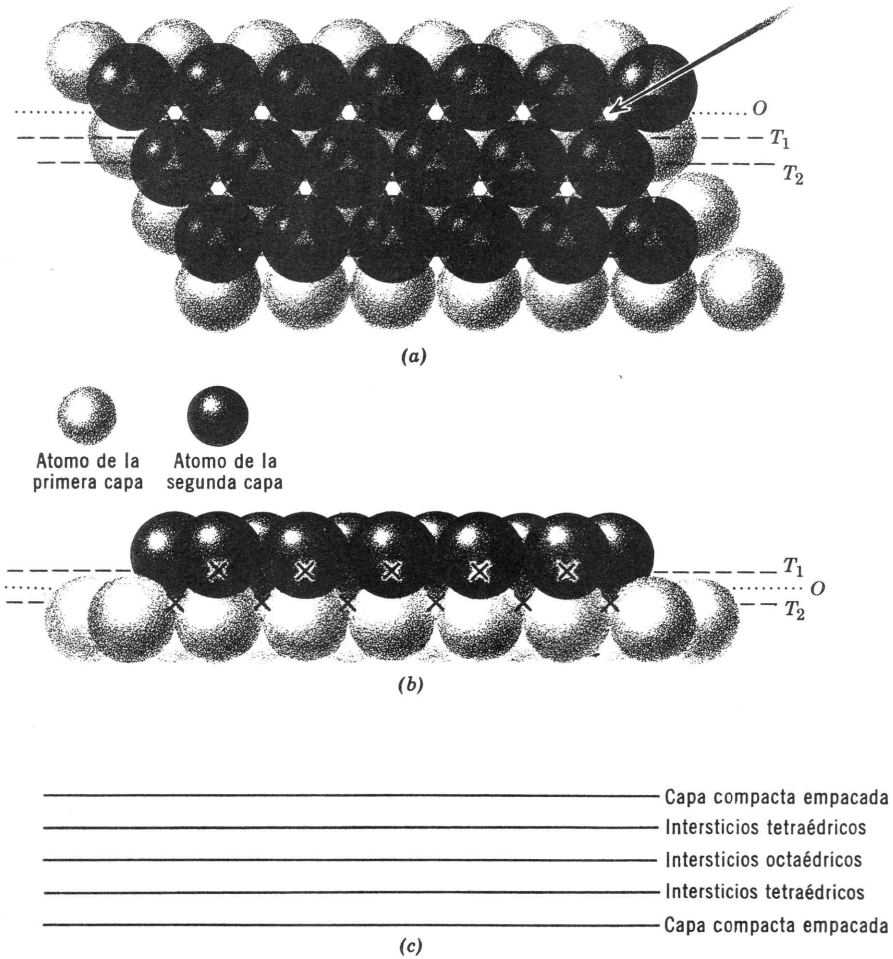


Fig. 9. Intersticios en las capas empacadas cerradas.

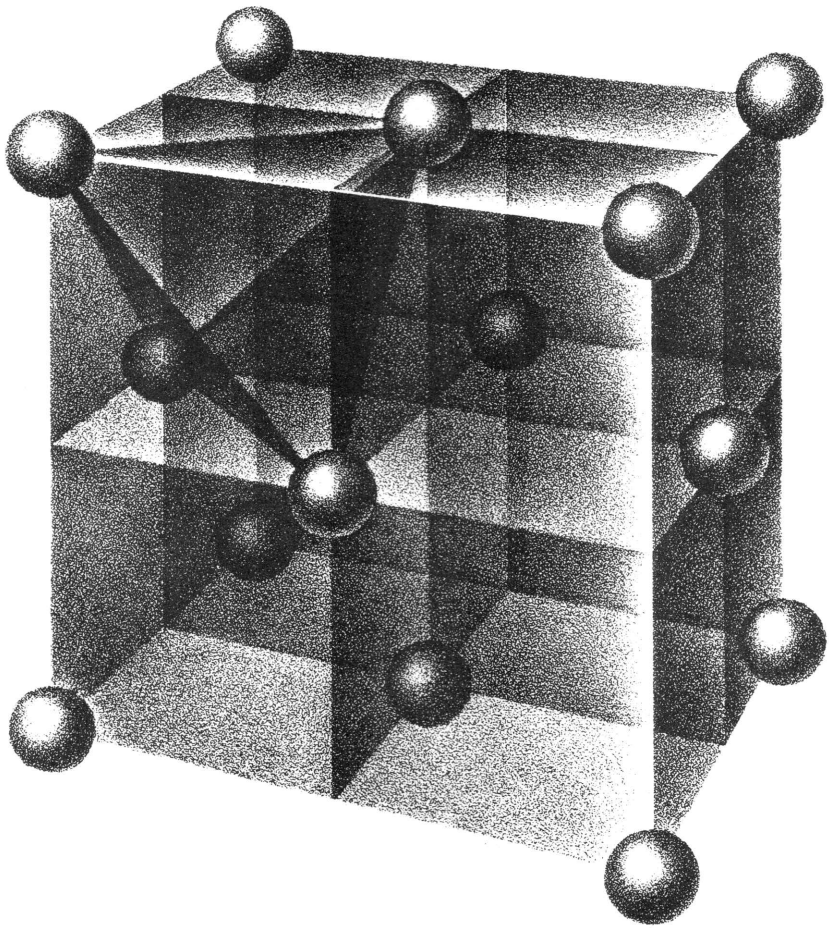


Fig. 10. Intersticios octaédricos en la celda unitaria cúbica centrada en las caras.

La relación de estos intersticios con el empacamiento cúbico compacto se entiende más claramente si se distribuyen, por medio de líneas guías, los ocho cubitos en que se puede dividir la celda unitaria centrada en las caras, esto es lo que representa la fig. 10. (En la fig. 4 se muestran las capas empacadas en forma compacta en esta celda unitaria. Para simplificar, en lo sucesivo nos referiremos a los arreglos de empacamiento compacto, como ECC para el empaque cúbico, y como ECH para el empaque hexagonal.) Los átomos en cualquier cubito realmente se tocan. Y como estos átomos están en los vértices alternos del cubo, forman entre sí un tetraedro (ver fig. 8) con un intersticio en el centro. La celda unitaria contiene ocho intersticios tetraédricos, uno en cada cubo. Y como solamente hay cuatro átomos en la celda unitaria, hay dos intersticios tetraédricos por átomo empacado. Cuando se forma un cristal a partir de estas celdas unitarias, encontramos que

cada línea de intersección de la fig. 10, no ocupada por átomos, está rodeada por seis átomos en las esquinas de un octaedro. Estas intersecciones llegan a ser intersticios octaédricos cuando justamente se tocan los átomos. Hay doce intersecciones en las aristas y una en el centro. Como cada arista es común a cuatro celdas unitarias, hay solamente cuatro intersecciones (orificios) que pertenecen completamente a una celda unitaria que contiene cuatro átomos; por lo tanto, sólo hay un orificio octaédrico por cada átomo de empacamiento compacto.

Estructura de los óxidos iónicos comunes. En la fig. 11 se muestran las celdas unitarias de algunas estructuras iónicas comunes, junto con la fórmula del compuesto. En las estructuras mostradas, los puntos negros indican cationes, los círculos abiertos indican aniones. La celda unitaria ilustrada en la fig. 11*b* se presenta como se muestra, y también con las posiciones de los cationes y aniones opuestos a los mostrados; este último caso se llama celda unitaria de *fluorita*.

En la tabla 3, hemos dado la estructura, el número de coordinación y la razón de radios de los óxidos iónicos comunes. Se puede observar que la mayoría de estos óxidos tienen una de las estructuras representadas en la fig. 11. Si consideramos cada caso a su tiempo, se entienden mejor los factores estructurales.

La estructura de la sal de roca se encuentra en muchos compuestos iónicos binarios de fórmula MX. Como ocurre a menudo para sales iónicas, los aniones solos, tienen una estructura ECC. Todos los intersticios octaédricos en la capa ECC de los aniones están ocupados con cationes. Cuando ocurre esto, los cationes, por sí

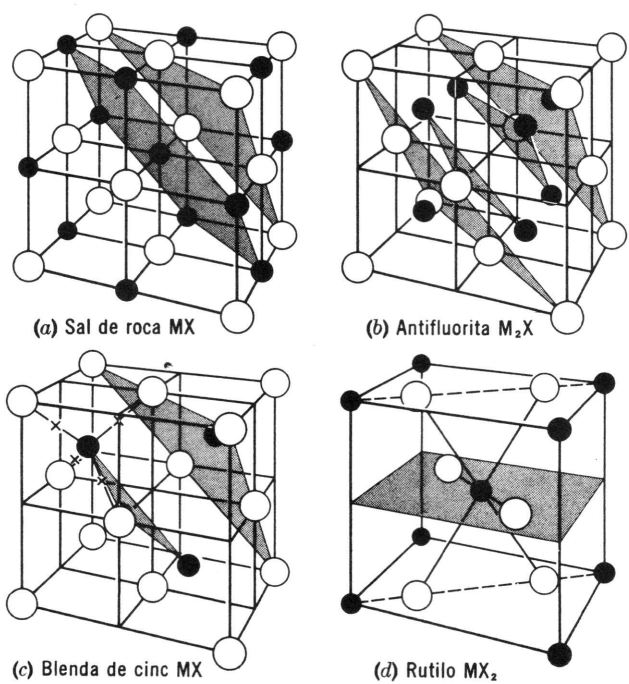


Fig. 11. Estructuras iónicas comunes.

TABLA 3. Oxidos iónicos

Compuesto	Relación de radios	Estructura	Núm. de Coord.
Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O	0.48, 0.68, 0.95, 1.05	Antifluorita	4
MgO, CaO, SrO, BaO	0.46, 0.71, 0.81, 0.97	Sal de roca	6
BeO	0.22	Blenda de cinc	4
α-Al_2O_3, Ga_2O_3	.36, 0.45	Corindón	6
α-Fe_2O_3, Cr_2O_3	0.43, 0.46	Corindón	6
SiO_2, GeO_2	0.29, 0.38	Cristobalita	4
GeO_2, SnO_2, PbO_2	0.38, 0.51, 0.60	Rutilo	6
ThO_2, UO_2	0.68, 0.64	Fluorita	8

mismos, forman una celda unitaria cúbica centrada en las caras (ECCC); por lo tanto, la celda unitaria de la sal de roca contiene capas alternadas, de aniones y cationes con cada tipo de ion en un arreglo ECCC. (Si la celda unitaria de la fig. 11*a* se divide en dos partes iguales, se podrá ver que cada fracción es la mitad de una celda unitaria que contiene a los cationes en posición ECCC.)

Se puede mostrar que un compuesto con la estructura de la sal de roca tiene la fórmula general MX, ya sea mediante el concepto de número de coordinación o con el de celda unitaria. Los tres cationes más cercanos se mostrarán en este esquema, y además, los otros tres de la otra celda unitaria. Por lo tanto, el número de coordinación del anión es 6. El del catión también es 6. (Repítase este razonamiento para un catión de una arista.) Por lo tanto, solamente un sexto de un catión dado pertenece a un anión vecino, y solamente un sexto del anión vecino pertenece a este catión; de aquí que la fórmula es $M_{1/6}X_{1/6}$ o, en términos de números enteros, MX. Se llega a las mismas conclusiones si consideramos el número de cationes y aniones dentro de la celda unitaria. Con el arreglo ECCC; hay cuatro aniones en la celda unitaria. El catión central está totalmente dentro de la celda; cada uno de los doce cationes de las aristas tiene una cuarta parte dentro de la celda; por lo tanto, también se incluyen cuatro cationes. De aquí que la fórmula sea M_4X_4 o, simplemente, MX.

De acuerdo con la regla de los radios, la coordinación octaédrica es estable por debajo de la razón 0.414. Todos los óxidos alcalinotérreos excepto el BeO (tabla 2) tienen una razón de radios que permite un número de coordinación de 6. De acuerdo con esto, todos, excepto el BeO, tienen la estructura de la sal de roca. Nótese que aun cuando el óxido de estroncio y el óxido de bario podrían tener un número de coordinación de 8, el realmente observado es el de 6. Por lo tanto, las reglas de la razón de radios indican el número de coordinación máximo posible, que puede ser menor, pero nunca superior.

Todos los halogenuros alcalinos (excepto el CsCl, el CsBr, y el CsI y los halogenuros de plata (excepto el yoduro) y los sulfuros de los elementos alcalinotérreos.

En la celda unitaria de la antifluorita (fig. 11*b*), los aniones están de nuevo en las posiciones ECCC. Todos los intersticios tetraédricos en el centro de cada cubo están ocupados por cationes. En esta estructura, por lo tanto, las capas ECC

de aniones están separadas por dos capas de cationes tetraédricamente coordinados (véase figs. 9 y 11*b*). El número de coordinación del catión es 4 para la coordinación tetraédrica. El número de coordinación del anión es 8. (Esto puede verse si observamos los alrededores del anión en la cara superior, cuando está unida a otra celda unitaria a esta cara. Hay cuatro cationes en los cuatro cubos debajo de él y cuatro cationes en los cuatro cubos encima de él.) Un cuarto de cada catión pertenece al anión vecino; un octavo del anión vecino pertenece a este catión; la fórmula es $M_{1/4}X_{1/8}$, o M_2X. Se puede llegar también a la fórmula M_2X con el número de iones en la celda unitaria.

El procedimiento precedente también se aplica para la estructura de la fluorita, sólo que se intercambian los papeles del anión y del catión. De aquí que la estructura de la fluorita representa compuestos con fórmula MX_2, en la cual el número de coordinación del catión es 8 y el del anión es 4.

Siempre que la fórmula del compuesto es M_2X y la razón de radios es mayor a 0.225, es posible tener la estructura de la antifluorita con un catión tetraédricamente coordinado. Esto es cierto para todos los óxidos de los metales alcalinos indicados en la tabla 3. Nótese, de nuevo, que la razón de radios observada para estos compuestos podría permitir números de coordinación mayores, pero éstos no se observan. Esta estructura se establece para los óxidos de los metales alcalinos y también para sus sulfuros, seleniuros y teluros.

Para compuestos MX_2 no se espera la estructura de la fluorita con cationes octaédricamente coordinados, a menos que el catión sea suficientemente grande, para que la razón de radios sea superior a 0.73. Esto será cierto con los óxidos, solamente si los cationes $+4$ provienen de los átomos más pesados de la porción inferior de la tabla periódica. Los compuestos UO_2 y ThO_2 (tabla 3) llenan aproximadamente estos requisitos y tienen la estructura de la fluorita.

El ion fluoruro es ligeramente más pequeño que el ion óxido; de aquí que la razón de radios para los fluoruros de las tierras alcalinas sea aproximadamente la misma que aquélla de los óxidos de las tierras alcalinas (tabla 2). De acuerdo con esto y en vista de que el radio es lo suficientemente grande (> 0.73) para permitir un número de coordinación de ocho, no es sorprendente encontrar que el CaF_2, el SrF_2 y el BaF_2 tienen la estructura de la fluorita.

En la estructura de la blenda de cinc, los aniones están en posiciones ECCC y están ocupando la mitad de los intersticios tetraédricos (cubos centrales). Así, las capas de aniones ECC están separadas solamente por una capa simple de cationes coordinados tetraédricamente. Y ya que hay cuatro cationes y cuatro aniones en la celda unitaria, la fórmula de tal compuesto es MX. La coordinación del catión es 4; y la coordinación del anión es 4, la mitad de la estructura de la antifluorita.

La estructura de sal de roca es posible solamente para compuestos MX con una razón de radios mayor que 0.414. Cuando la razón cae debajo de este valor, como ocurre para el BeO, la coordinación del catión cae de 6 a 4, encontrándose la estructura de la blenda de cinc. (Tabla 3.)

El prototipo de la estructura de la blenda de cinc es el ZnS. Podría esperarse que la estructura del ZnO fuera similar a la de la blenda de cinc. De hecho, el

ZnO y el ZnS forman estructuras diferentes, que están muy relacionadas. En la blenda de cinc, están llenos la mitad de los intersticios de tetraédricos las capas de aniones ECC. En la estructura de óxido de cinc (wurtzita) está ocupada la mitad de los intersticios tetraédricos en una capa de aniones ECH.

La estructura de la blenda está también relacionada con la estructura del diamante. En el diamante, las posiciones del anión y del catión, están ocupadas por átomos de carbono.

La estructura de la β-cristobalita, una forma del SiO_2, representa todavía otra variación a la estructura de la blenda de cinc. Si ambas posiciones, la del catión y la del anión en la fig. 11*c*, se remplazan por átomos de oxígeno que están colocados entre pares cercanos, como se sugiere por las cruces, ésta es la estructura de la cristobalita. El número de coordinación del catión es 4; el de lanión es 2. Las estructuras con la fórmula MX_2 y razón de radios menor que 0.414 serían estables en esta estructura mejor que con la de la fluorita o del rutilo. Esto es cierto para el SiO_2 y el GeO_2.

El rutilo difiere de las otras estructuras de la fig. 11 en que los aniones, obviamente, no están arreglados en estructuras ECC. Esta estructura tiene dos cationes enteros dentro de la celda unitaria; uno de éstos está en el centro, y cada uno de los ocho cationes de las esquinas contribuyen con un octavo. Hay cuatro aniones dentro de la celda unitaria; dos están completamente adentro y la mitad de los cuatro átomos de las caras superior e inferior pertenecen a esta celda. Por lo tanto, la fórmula es M_2O_4 ó MO_2. El número de coordinación del catión central es 6. El del anión no es tan claro, pero debe ser 3 para que dé la fórmula correcta.

La estructura de rutilo sería posible para cualquier compuesto con la fórmula MX_2 en la cual la razón de radios fuera mayor que 0.414. Ya hemos visto que los compuestos con esta fórmula y una razón mayor que 0.73 cristalizan en la estructura de la fluorita. De aquí que debamos esperar que aquellos compuestos de la tabla 3 con una estructura de rutilo tengan sus relaciones de radios entre estos dos límites; y así sucede, excepto para el GeO_2. El GeO_2 está en la línea divisoria entre la estructura del rutilo y la cristobalita; ambas estructuras son conocidas.

Ya hemos notado que el CaF_2 forma la estructura de la fluorita; no deberá sorprendernos que el $CaCl_2$ y el $CaBr_2$ tengan la estructura del rutilo.

La estructura del corindón, que es característica de los sesquióxidos de los elementos del grupo III y los de transición, se relaciona a la estructura de la sal de roca. De nuevo, hay un empaque compacto de aniones, pero aquí, el empaque es hexagonal en lugar de cúbico. No todos los intersticios octaédricos están ocupados; solamente dos terceras partes de ellos contienen cationes. Así, en lugar de la fórmula MX, los componentes de tipo de corindón tienen la fórmula $M_{2/3}X$ ó M_2X_3.

Muchos óxidos tienen un ligero exceso de oxígeno sobre la cantidad estequiométrica. Cuando esto ocurre, están vacantes algunos lugares para cationes, es decir, son intersticios. Si el exceso es variable y los lugares vacíos están distribuidos al azar, la estructura se llama defectuosa; si el exceso y los lugares vacíos están fijos, puede ser considerado aún como cristal geométricamente perfecto.

CRISTALES MOLECULARES

Cristales moleculares contra cristales iónicos. En el cristal iónico modelo, hay una transferencia completa de electrones de los cationes a los aniones. Algunos cristales reales se aproximan a este modelo ideal. Por ejemplo, los datos experimentales sobre el NaF muestran que la densidad de la nube electrónica es casi cero a la mitad de la distancia que hay entre los iones. Sin embargo, a medida que aumenta la electronegatividad de los metales va aumentando la dificultad para separar totalmente los electrones del catión y colocarlos en el anión. Los elementos más electronegativos retienen sus electrones, y en lugar de formar un enlace iónico, forman uno de pares de electrones compartidos. Las propiedades direccionales de un par compartido generalmente favorecen una estructura con unidades molectulares discretas.

Supóngase que efectuamos un experimento imaginario con el compuesto MX, en el cual aumentamos la electronegatividad de M. ¿Qué pasa? En la fig. 12*a*, se muestra un cristal iónico bidimensional; la parte sombreada indica densidad electrónica. En este cristal iónico ideal, la densidad electrónica decrece hasta cero a la mitad de la distancia que hay entre los iones. Cuando la electronegatividad de M aumenta, resulta más difícil que ocurra una transferencia total de electrones, y habrá una tendencia a formar un enlace covalente. Esto puede llevarse a cabo por un ligero movimiento de los iones, como se muestra en la fig. 12*b*. Aquí, *uno* de los aniones vecinos está mucho más cerca de un catión que los otros; en este sentido, estamos en lo justo al decir que hay una molécula MX en el cristal. No obstante, además del anión que forma la molécula con el catión, hay otros aniones lo suficientemente cerca para afectar la estructura. Por lo tanto, la estructura molecular en un sólido no tiene que ser idéntica con la encontrada en un gas. Generalmente, sin embargo, las moléculas gaseosas son similares a aquéllas encontradas en un cristal.

Considérense los óxidos formados por los elementos de la segunda hilera de la tabla periódica. El Li_2O cristaliza con la estructura de una antifluorita y no hay evidencia de la formación de moléculas discretas. El óxido de berilio cristaliza con la estructura de la blenda de cinc. En el tetraedro BeO_4 resultante, encon-

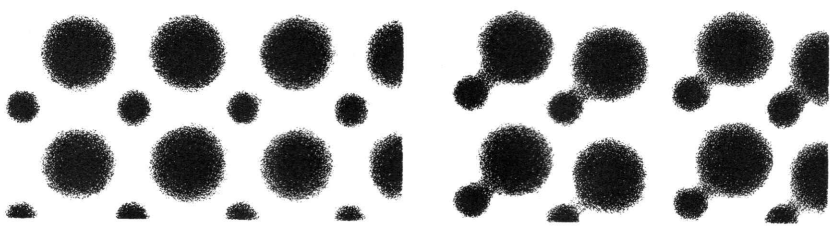
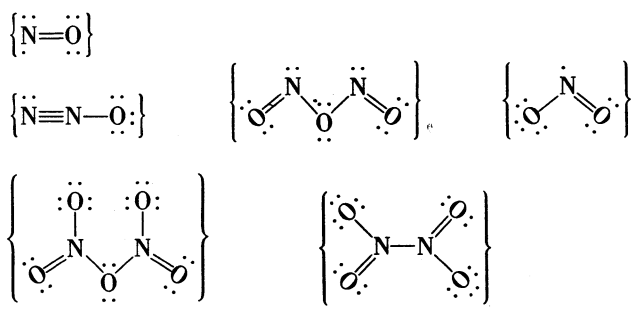


Fig. 12. Transición de un cristal iónico a uno molecular.

tramos que un átomo de oxígeno está más cerca que los otros tres. Podríamos, por lo tanto, decir que se puede distinguir el grupo BeO, pero, ya que la diferencia es muy pequeña, el BeO es todavía casi totalmente iónico. El B_2O_3 cristaliza para formar tetraedros BO_4 con esquinas compartidas. Un oxígeno se encuentra apreciablemente más cercano al átomo metálico central que los otros tres, y podemos considerar la desigualdad de las distancias B-O como una evidencia de la formación incipiente de un enlace covalente. El carbono es aún más electronegativo que el boro. El cristal CO_2 está formado por una distribución de diversas moléculas de CO_2. Como era de esperarse, la estructura molecular se encuentra en los óxidos de elementos más electronegativos que el carbono.

Si comparamos el comportamiento de los elementos del segundo período con los del tercero, encontramos que las diferencias están de acuerdo con la variación de electronegatividad. En el segundo período es evidente que se apartan del enlace iónico típico todos los óxidos, excepto el óxido de litio. En el tercer período, ambos óxidos, el de sodio y el de magnesio, son completamente iónicos. Siempre que la diferencia de electronegatividad sea menor que 2, se observa que se apartan del comportamiento iónico ideal.

Oxidos de los no-metales. Las estructuras de enlace valencia de los óxidos de nitrógeno gaseosos se muestran a continuación. Todas las estructuras encerradas entre llaves son formas que contribuyen a un híbrido de resonancia. De aquí que



la longitud del enlace N—O en el N_2O_5 sea la misma para todos los oxígenos que no son comunes a dos átomos. No todas las estructuras se conocen con certeza. Los ángulos del O-N-O son 133° y de 108° en el NO_2 y en el N_2O_4 respectivamente. El N_2O es una molécula lineal.

En la fase gaseosa, el N_2O_5 es una molécula individual. En el estado sólido esta molécula no existe; en su lugar, encontramos un arreglo iónico de los grupos NO_2^+ y NO_3^-. No se sabe con seguridad el por qué ocurre esto, pero en otros compuestos se observan tales diferencias de estructura entre el estado sólido y el gaseoso.

Hay dos óxidos principales del fósforo, el P_4O_6 y P_4O_{10}. En la fig. 13 se muestran sus estructuras y la del vapor de fósforo elemental. En las tres, los átomos de fósforo están en las esquinas del tetraedro.

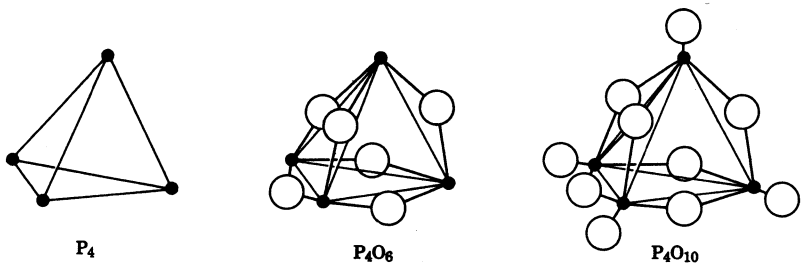
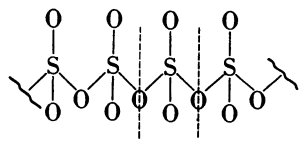


Fig. 13. Estructura del P_4, P_4O_6 y P_4O_{10}.

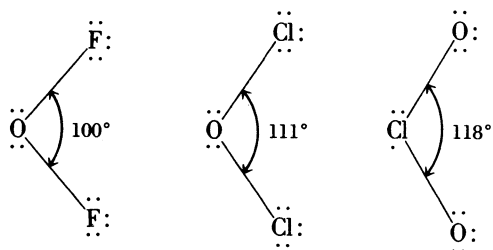
El P_4O_{10} sólido forma un cristal molecular en el cual los grupos P_4O_{10} están en un arreglo centrado en el cuerpo. Este sólido es una forma metaestable que es atacado fácilmente por el agua. Si el P_4O_{10} se calienta a 500° durante algunos días, lentamente cambia a otra forma cristalina en la cual no pueden reconocerse moléculas discretas de P_4O_{10}. Esta forma es atacada lentamente por el agua. Está constituida por tetraedros de PO_4, enlazados con átomos de oxígeno aproximadamente ordenados en empaque compacto.

El arsénico, el antimonio y el bismuto son otros elementos miembros del grupo V. Muestran una variedad desconcertante de estructuras de sus óxidos. El bismuto, el más metálico de ellos, forma un óxido más iónico que molecular.

El SO_2 y SO_3 son dos óxidos importantes del azufre. El SO_3 gaseoso, tiene una estructura planar con el azufre en el centro y los oxígenos en las esquinas de un triángulo equilátero; el SO_2 gaseoso tiene el mismo arreglo con un átomo de oxígeno faltante. La estructura del SO_2 sólido es la de un cristal molecular, pero el SO_3 se presenta en dos variedades, una de ellas contiene anillos cerrados de tres tetraedros de SO_4. La otra forma es fibrosa, como el asbesto, y consiste en cadenas de tetraedros de SO_4 enlazados a través de sus esquinas, como se muestra en seguida.



Para los óxidos de los halógenos solamente se conocen con certeza las estructuras del F_2O, Cl_2O y ClO_2, que son:



El ClO_2 es otro ejemplo de una molécula con número impar de electrones.

Existen otros muchos óxidos de los halógenos. Por ejemplo, los óxidos conocidos del cloro son el Cl_2O, ClO_2, ClO_3 y el Cl_2O_6; y los del yodo son: el I_2O_5, el I_2O_4 y el I_4O_9.

OXIANIONES

Hasta aquí hemos presentado solamente compuestos neutros de no metales y oxígeno. Existe, sin embargo, un conjunto de oxianiones complejos, cargados negativamente, que proceden de estos óxidos no metálicos. Por ejemplo, el SO_3 reacciona con el agua en la forma siguiente:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{-2}$$

El ion, SO_4^{-2}, se llama ion sulfato. Muchos óxidos no metálicos efectúan tales reacciones y, por lo tanto, forman oxianiones.

Moléculas isoelectrónicas. El tratamiento de orbitales moleculares proporciona una base conveniente para el estudio de los oxianiones. Las moléculas diatómicas tienen un conjunto de orbitales moleculares análogos a los orbitales atómicos. Ya que todas las moléculas diatómicas tienen el mismo conjunto de orbitales moleculares, el hecho de que tanto el CO como el N_2 tengan catorce electrones, es decir, sean isoelectrónicos, nos permite suponer que deberán tener estructuras electrónicas similares. Esto queda demostrado mediante observaciones experimentales. El N_2 y el CO hierven casi a la misma temperatura, y la energía de enlace de ambos excede a las 200 kcal. Este principio de que las moléculas isoelectrónicas son estructuralmente similares, es cierto no sólo para moléculas diatómicas sino también para moléculas poliatómicas. *Siempre que las moléculas contengan el mismo número de electrones* (y el mismo número de núcleos), *debemos esperar que tengan estructuras similares.*

Una serie de moléculas isoelectrónicas sería: NO_3^-, CO_3^{-2}, BO_3^{-3} y BF_3. Sobre las bases del argumento precedente, todas estas moléculas serán similares en estructura y, en verdad, en cada una de ellas los átomos de oxígeno (o flúor) están localizados en las esquinas de un triángulo equilátero con el otro átomo en el centro.

Otra serie isoelectrónica es ClO_4^-, SO_4^{-2}, PO_4^{-3}, SiO_4^{-4}, SiF_4. Esta serie, con la fórmula general MX_4, tiene una estructura tal que M está en el centro de un tetraedro con los cuatro átomos X en las esquinas.

Existen muchas de tales series isoelectrónicas; usando el principio anterior, si conocemos la estructura de un miembro de la serie, conoceremos, por lo menos aproximadamente, la estructura de cada miembro de ella. Por ejemplo, recientemente se preparó el compuesto XeO_3. Antes que se determinara su estructura, la mayoría de los químicos podía haber adivinado que era piramidal como la de su isoelectrónico IO_3^-. Cuando se determinó la estructura, se encontró que el XeO_3 efectivamente era piramidal.

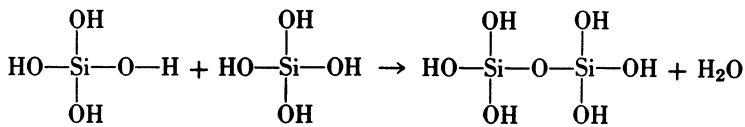
Parece razonable intentar extender este principio isoelectrónico a los sólidos. El diamante tiene la estructura de la blenda de cinc (fig. 11c), con los átomos de carbono reemplazando a ambos aniones y cationes. El óxido de berilio tiene esta estructura, y el número promedio de electrones por átomo es el mismo que para el carbono. El nitruro de boro, BN, es también isoelectrónico con el carbono, y puede cristalizar en la misma forma. Si es válido decir esto de una serie isoelectrónica de sólidos, debemos esperar que estos tres sean similares en propiedades. El óxido de berilio funde alrededor de 2 600°C, mientras que el diamante y el nitruro de boro funden alrededor de 3 600. Sobre la escala de dureza de Mohs,† el diamante es el más duro y se dice que tiene 10; el cuarzo, que se utiliza como abrasivo, tiene 7; materiales blandos, tales como el talco y el cobre, están entre 1 y 4. La dureza del nitruro de boro se aproxima a 10, la del óxido de berilio es 9; de aquí que los sólidos isoelectrónicos muestran ser similares en propiedades, dado que su estructura es la misma.

POLIANIONES CONDENSADOS

Los óxidos sólidos de muchos no metales, v. gr.; B, Si, P y S, tienen estructuras en las que los átomos no metálicos están localizados en el centro de un tetraedro definido por los átomos de oxígeno en los vértices. Todos estos elementos forman polianiones complejos en los cuales la unidad estructural consiste en grupos tetraédricos MO_4 o grupos triangulares BO_3 unidos a través de sus vértices. La materia es complicada, pero en los últimos años la química de los polianiones ha sido estudiada ampliamente. La mayor parte de estos estudios se ha hecho sobre los silicatos. Trataremos estos compuestos con algún detalle para poder mostrar la rica variedad de estructuras en los sistemas de polianiones condensados.

Silicatos. En el SiO_2 cada átomo de oxígeno tiene dos vecinos cercanos, pero en el precursor de los silicatos, el SiO_4^{-4}, cada átomo de oxígeno tiene solamente un vecino. Llamaremos oxígenos activos, a aquéllos que tengan solamente un vecino y oxígenos inactivos a los que tengan dos vecinos.

Todos los silicatos pueden interpretarse como el resultado de la combinación de moléculas de H_4SiO_4 con eliminación de H_2O, por ejemplo:

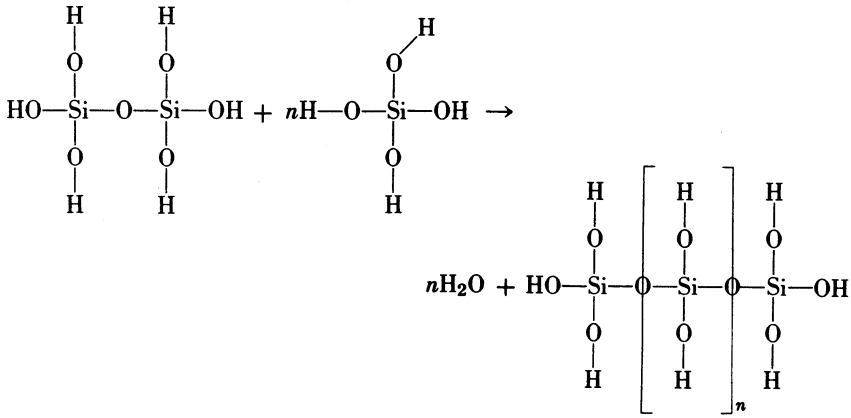


Tanto la reacción como los ácidos son hipotéticos, pero los aniones correspondientes a los ácidos son reales. En el caso más simple, dos tetraedros comparten un vértice para producir $H_6Si_2O_7$ o, cuando se eliminan los protones, el anión

† La escala completa de Mohs es: talco, 1; yeso, 2; calcita, 3; fluorita, 4; apatita, 5; ortoclasa, 6; cuarzo, 7; topacio, 8; corindón, 9; diamante, 10. Una sustancia con dureza de 6 raya a otra cualquiera, por debajo de ella en la escala y será rayada por una de dureza mayor.

$Si_2O_7^{-6}$. Este anión tiene seis oxígenos activos y uno inactivo, y los compuestos que lo contienen se llaman pirosilicatos; se encuentran moléculas similares para el fósforo, el azufre y el cloro.

También se pueden formar silicatos que contienen más de un átomo de silicio, por ejemplo:



donde n es muy grande. El anión resultante tiene dos oxígenos activos y dos inactivos. Y, como la cadena es muy larga, despreciamos los extremos. Pueden formarse cadenas rectas de longitud indefinida, o juntarse los extremos de las cadenas para formar estructuras cíclicas. Se muestran ejemplos de ambas en la fig. 14. Se conocen estructuras cíclicas con tres, cuatro o seis tetraedros en un anillo. En ninguno de los casos es apropiado hablar de un ion SiO_3^{-2}, aun cuando la fórmula general del anión cíclico (anillo) o del anión en cadena (llamado piroxeno) es $(SiO_3^{-2})_n$.

Cuando se unen dos grupos piroxeno, lado con lado, se forma un polianión complejo. Esta estructura está esquematizada en la fig. 15. Los átomos de silicio que forman esta cadena de *anfíbolas* son de dos tipos; uno, está unido a dos oxígenos activos, y el otro, a un solo oxígeno activo. La unidad repetida indica, por las líneas punteadas, que tiene la fórmula $(Si_4O_{11}^{-6})$. La mayoría de los asbestos comerciales

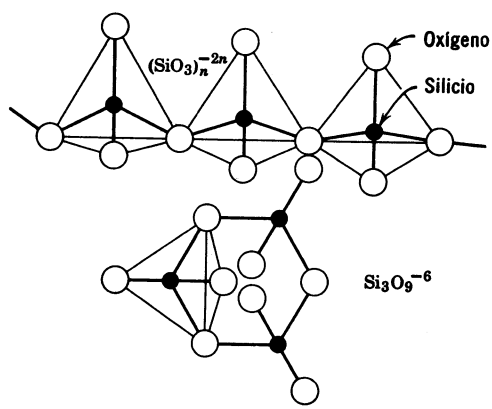


Fig. 14. Polianiones $(SiO_3)_n^{-2n}$.

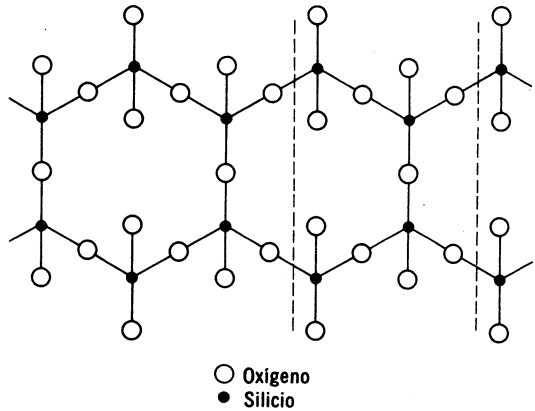


Fig. 15. La cadena de anfíbolas.

son anfíbolas, y están formados por tales cadenas. Para romper una cadena larga, es necesario romper un enlace químico; por lo tanto, las cadenas individuales son difíciles de romper. Por otra parte, las cadenas adyacentes se mantienen unidas por fuerzas débiles y es fácil separarlas. Estas características producen la naturaleza fibrosa del sólido.

La compartición de los tres vértices del tetraedro permite la formación de *láminas*, como se ve en la fig. 16. *No se muestran los oxígenos activos encima de cada átomo de silicio*, y el dibujo representa sólo una parte de una hoja infinita. La fórmula general para este anión es $(Si_2O_5^{-2})_n$ y se encuentra en muchos minerales de mica y de arcilla. La fácil exfoliación en la mica, en láminas, es debida a que las fuerzas que mantienen la estructura cristalina son fuertes dentro de las capas, pero débiles entre las capas.

En la estructura de cristobalita del SiO_2 los cuatro vértices del tetraedro SiO_4 están compartidos. Sin embargo, se puede reemplazar un grupo SiO_4 por otros

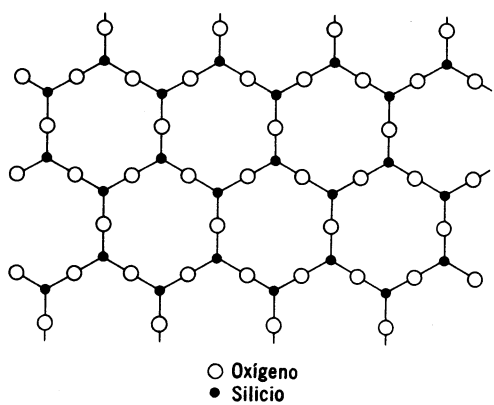


Fig. 16. Polianiones $(Si_2O_5)_n^{-2n}$.

grupos. Por ejemplo, podemos reemplazar un átomo de silicio por átomos que tengan aproximadamente el mismo tamaño, v. gr., aluminio. Si reemplazamos un átomo de silicio por un átomo de aluminio, debemos también adicionar un catión para preservar la neutralidad eléctrica. En la *ortoclasa*, $KAlSi_3O_8$, la neutralidad en la carga la proporciona el ion potasio; en la *anortita*, $CaAl_2Si_2O_8$, el ion calcio proporciona la neutralidad de la carga. Ambos minerales son *feldespatos*. Tales estructuras se llaman "estructuras de armazón", debido a que algunos iones cargados positivamente están empotrados en el armazón del anión gigante.

Vidrios. El SiO_2 forma también un sólido amorfo llamado *vidrio* y que se describe como un líquido sobrenfriado. Este vidrio se forma debido a que, en estado fundido, la estructura no está completamente dividida, como lo está en un cristal puramente iónico. El estado líquido del SiO_2 contiene muchos tetraedros, todavía unidos a través de sus vértices. En el estado líquido, el enlace Si—O—Si no está restringido a ningún ángulo en particular ni la estructura del tetraedro se extiende indefinidamente. Cuando el líquido se enfría, los vértices no enlazados se unen unos a otros al azar. Para formar cristales, estos tetraedros deben ordenarse en un patrón regular. Pero, para hacer esto, se requiere la ruptura y la nueva formación de enlaces covalentes. Este es un proceso muy lento; ordinariamente el SiO_2 fundido forma un sólido amorfo, un vidrio. Los otros óxidos mencionados al empezar esta sección, también forman vidrios.

ENERGIA DE LOS CRISTALES

En los cristales iónicos, los iones positivos y negativos se ordenan en el espacio con el mínimo de energía en el cristal. El factor dominante en la estructura de los cristales covalentes y en los metálicos es también este mínimo de energía. Los detalles que permiten este mínimo son diferentes para estos tres extremos, pero todos los tipos de cristales son similares, en tanto que los átomos o grupos de átomos estén fijos en ciertas posiciones en el cristal. Los principales movimientos atómicos en un cristal son las vibraciones en una jaula formada por sus vecinos.

Capacidad calorífica de los cristales. La capacidad calorífica de los cristales C_v lo mismo que la de los gases, se define como la cantidad de energía en forma de calor requerida para elevar la temperatura de un mol de sustancia en un grado centígrado. Observamos que la capacidad calorífica para los gases se relacionaba con el número de grados de libertad; cada grado de libertad translacional o rotacional contribuye con $R/2$ cal a la capacidad calorífica; cada grado de libertad vibracional contribuyó con R cal a la capacidad calorífica. En un cristal *monoatómico*, tal como la plata, cada átomo tiene tres grados de libertad vibracional; consecuentemente, si aplicamos los principios impuestos para los gases, esperaríamos una capacidad calorífica de 6 cal/°mol. Por supuesto, esto es lo que se observa, y se conoce como la Ley de Dulong y Petit. Si tenemos una estructura compleja

TABLA 4. Valores de la regla de Kopp

Atomo	Contribución en el sólido cal/átomo g °C	Contribución en el líquido cal/átomo g °C
H	2.3	5.0
B	2.7	4.8
C	2.0	3.0
N	3.0	4.5
O	4.0	6.0
F	5.0	7.0
Todos los otros	6.0	8.0

en la que hay más de un átomo, v. gr., CaS, cada uno de los átomos presentes contribuye con 6 cal/at g. Esto significa que para el CaS la capacidad calorífica es 12 cal/°C g mol, mientras que para el $FeBr_3$, la capacidad calorífica es de 24 cal/°C mol g.

En la práctica, los elementos más ligeros no contribuyen con toda su parte hasta que alcanzan temperaturas muy superiores a la ambiente; por lo tanto, es mejor usar las contribuciones empíricas en los elementos más ligeros. Los valores de tales contribuciones están enlistadas en la tabla 4. Los elementos no enlistados contribuyen con 6 cal/°C at g.

Las diferencias entre los líquidos y los sólidos en cuanto a sus átomos constituyentes no son tan grandes como nos lo podría indicar su apariencia. Por lo tanto, podemos expresar una regla como la anterior para describir no solamente la capacidad calorífica de los sólidos, sino también la capacidad calorífica de los líquidos. La contribución por átomo a la capacidad calorífica para los líquidos, es alrededor de 8 cal/°C átomo gramo. Nuevamente, los elementos ligeros no contribuyen tanto a la capacidad calorífica a temperaturas ordinarias y deben usarse factores de corrección. En la tabla 4 se dan algunos valores para líquidos.

Problema de ejemplo 1: Calcúlese la capacidad calorífica de 1 mol de H_2SO_4 sólido y de 1 mol de H_2SO_4 líquido.

El número de átomos gramo de los elementos requeridos y sus contribuciones de acuerdo con la tabla 4 se dan en la lista a continuación.

	Líquido	Sólido
2H	10.0	4.6
1S	8.0	6.0
4O	24.0	16.0
	42.0 cal/mol °C	26.6 cal/mol °C

Problema de ejemplo 2: ¿Cuánto calor se requiere para calentar 10 g de H_2SO_4 líquido de 20°C a 37°C?

Las unidades pueden usarse ventajosamente como sigue:

$$\frac{42.0 \text{ cal}}{^\circ\text{C mol de } H_2SO_4} \times 17^\circ\text{C} \times \frac{1 \text{ mol de } H_2SO_4}{98 \text{ g de } H_2SO_4} \times 10 \text{ g de } H_2SO_4 = 73 \text{ cal}$$

Problema de ejemplo 3: Si se dejan caer 10 g de AgCl sólido a 50°C en 10 g de agua a 20°C, ¿cuál es la temperatura final?

Cuando los dos se mezclan, la temperatura del sólido baja y la del agua sube, hasta alcanzar una temperatura común t_c. El calor perdido por el sólido es igual al ganado por el líquido. Podemos calcular la capacidad calorífica del sólido de acuerdo con la regla de Kopp, y la del agua es 1 cal/°C; de aquí resultan las siguientes ecuaciones.

$$\begin{aligned} &\text{Calor ganado por el agua} &&= 10 \text{ cal/°C} \times (t_c - 20)\,^\circ\text{C} \\ &\text{Calor perdido por el sólido} &&= X \text{ cal/°C} \times (50 - t_c)\,^\circ\text{C} \\ &\text{De la regla de Kopp, } C_v\text{AgCl} &&= 12 \text{ cal/°C mol AgCl} \end{aligned}$$

$$X \text{ cal/°C} = \frac{12 \text{ cal}}{^\circ\text{C mol AgCl}} \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143 \text{ g AgCl}} \times 10 \text{ g AgCl} = 0.84 \text{ cal/°C}$$

Entonces escribimos

$$10(t_c - 20) \text{ cal} = 0.84\,(50 - t_c) \text{ cal}$$

$$10.84 t_c = 242$$

$$t_c = \frac{242}{10.84} = 22^\circ$$

DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DE LOS CRISTALES

Los cristales se pueden considerar desde dos puntos de vista equivalentes: como capas de átomos acomodados en forma regular (fig. 9); también como átomos individuales coordinados con sus vecinos más cercanos (fig. 11). Por el momento enfaticemos el aspecto de capas, no prestemos atención al hecho de que están definidas por átomos individuales. Si iluminamos estas capas apiladas, esperaríamos una reflexión parcial procedente de cada una de ellas. La distancia recorrida por un rayo de luz cuando es reflejado por dichas capas será diferente, dependiendo de si es reflejado por la primera capa, por la segunda, etc. Si las condiciones son arregladas apropiadamente, estas trayectorias pueden diferir en media longitud de onda, en cuyo caso los rayos reflejados se cancelarán. Para que tal cosa ocurra, las longitudes de onda deben ser comparables a la distancia que hay entre capas contiguas, es decir, comparables a la distancia interatómica; consecuentemente, si hemos de encontrar dichos efectos, debemos utilizar luz con una longitud de onda del orden de 1 Å, es decir, rayos X.

Difracción de rayos X por los cristales. La fig. 17 representa esquemáticamente la "reflexión" de un haz de rayos X por las capas de un cristal en la que el ángulo entre el haz y la capa del cristal es θ. Si consideramos los rayos incidentes a y b,

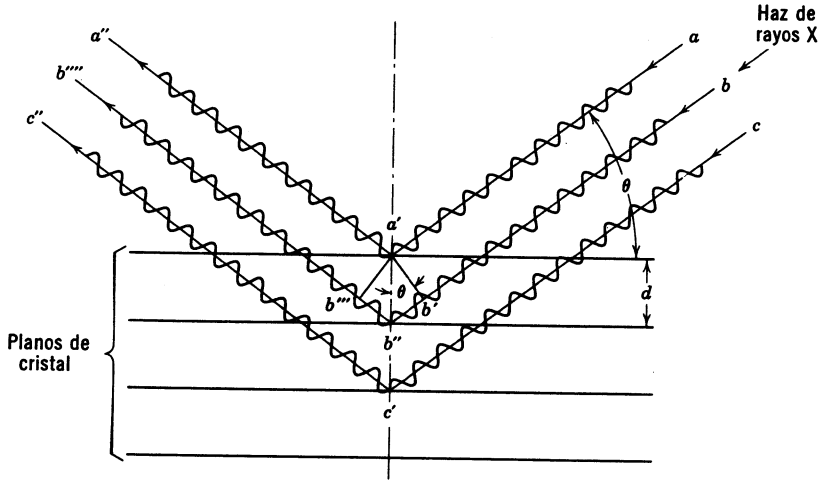


Fig. 17. Reflexión de rayos X por los planos del cristal.

vemos que sus trayectorias difieren en la distancia $b'b''b'''$, en donde $b'b'' = b''b'''$ Ahora el ángulo $b''a'b'$ es θ y la distancia $a'b'' = d$, la distancia entre las capas. Como el triángulo $a'b'b''$ es un triángulo con un ángulo recto $b'b'' = d \operatorname{sen} \theta$ y la diferencia en la trayectoria $b'b''b'''$ es igual a $2 \times d \operatorname{sen} \theta$. Si esta diferencia en la trayectoria es $\lambda/2$, $3/2\lambda$, $5/2\lambda$,..., tenemos interferencia, y no se refleja la luz; si la diferencia es λ, 2λ, 3λ, ..., tenemos intensificación y la luz se refleja con más fuerza. Consecuentemente, para que los rayos X sean reflejados debemos satisfacer la ecuación:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Esto se conoce como la ecuación de Bragg.

Suponiendo que ahora efectuamos un experimento con rayos X de λ conocida, en el que dirigimos en diversos ángulos el haz contra la cara del cristal y buscamos una reflexión, y ésta ocurre en θ, debemos satisfacer la ecuación de Bragg, por lo tanto, podemos escribir

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

Como tanto λ como θ son conocidos, podemos calcular d excepto para el factor $1/n$. Hay numerosas maneras de evaluar n, y una vez que esto se ha hecho, se determina la distancia d_1 entre los planos perpendiculares a una cara particular. Ahora pasamos a una cara distinta y determinamos una diferente d_2. Mediante una serie de experimentos de este tipo podemos dibujar las distintas series de capas que originan estas reflexiones. Esto se hizo en la fig. 18. La red o retículo que puede originar estos planos reflejantes se muestra con puntos en la fig. 18. Esta red hipotética se puede verificar buscando las reflexiones a partir de los planos indicados por las líneas discontinuas.

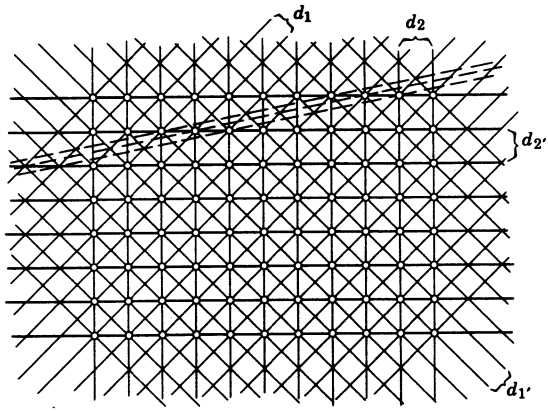


Fig. 18. Planos en un cristal determinados por las reflexiones de Bragg.

En las estructuras más simples las posiciones que corresponden a los puntos de la fig. 18 serán las posiciones de los átomos, y la estructura puede derivarse a partir de la ley de Bragg. Sin embargo, generalmente es necesario considerar no sólo la geometría de las reflexiones, sino también sus intensidades, para determinar las posiciones de los átomos.

PROBLEMAS

1. Como la celda unitaria representa el comportamiento en todo el cristal, se puede calcular la fracción de espacio vacío en un cubo centrado en (*a*) en el cuerpo (CCC) y en un cubo centrado en (*b*) las caras (ECCC) a partir de la celda unitaria. Considérese que los átomos son esféricos y tocan a sus vecinos más cercanos, y calcúlese la fracción de la celda unitaria que no está ocupada por la porción de esferas dentro de ella. *Sugerencia:* En la estructura (*b*) ECCC, los átomos se tocan a lo largo de una diagonal en las caras; en la estructura (*a*) ECCC, se tocan a través de una diagonal en el espacio.

2. La estructura del CsCl es un cubo con el átomo de cesio en el centro y los átomos de cloro en los vértices del cubo. Considérese que el compuesto MX tiene esta estructura. En general, el anión X tocará el catión M.

(a) ¿Cuál será la razón de r_m, el radio del catión, al r_A, el radio del anión, cuando los aniones justamente se toquen?

(b) Calcúlese la fracción de esta estructura que es espacio vacío.

★ **3.** El radio efectivo del átomo de hierro es 1.24 Å. El hierro se presenta en ambas estructuras, la ECCC y la ECCCA. Calcúlese la densidad de cada una en gramos por centímetro cúbico. *Resp.* ECCC, 7.9 g/cm^3; ECCCA, 8.6 g/cm^3.

4. El MgO cristaliza en la estructura de la sal de roca para la cual la constante de Madelung es 1.75. Los radios iónicos del Mg^{+2} y el del O^{-2} son 0.70 y 1.40 Å, respectivamente. Con esto,, y con los datos de la tabla 4 (página 76), calcúlese la energía desprendida cuando se forma un cristal de MgO a partir de los átomos de magnesio y de oxígeno.

$$O \rightarrow O^{=}, \quad E_A = +7.3 \text{ ev.}$$

5. Demuéstrese que la razón crítica de radios es de 0.225 para la coordinación tetraédrica y 0.155 para la coordinación triangular.

6. Los radios iónicos para los iones de los metales alcalinos son:

Li^+	0.68 Å
Na^+	0.95 Å
K^+	1.33 Å
Rb^+	1.48 Å
Cs^+	1.69 Å

Y para los halógenos son

F^-	1.36 Å
Cl^-	1.81 Å
Br^-	1.95 Å
I^-	2.16 Å

Si las reglas de la razón de radios predicen exactamente las estructuras, dese el número de coordinación esperado del catión en cada caso.

7. Una espinela es una clase importante de óxidos que consta de dos tipos de iones metálicos con los iones óxido dispuestos en capas ECC. La espinela normal, tiene un octavo de los intersticios ocupado por un tipo de ion metálico y la mitad de los intersticios octaedrales por otro tipo de ion metálico. Tal espinela está formada por Zn^{+2}, Al^{+3} y O^{-2} con Zn^{+2} en los insterticios tetraédricos. Dese la fórmula de la espinela.

Resp. $ZnAl_2O_4$.

8. El carbono, el nitrógeno, el boro y el hidrógeno forman compuestos con una gran cantidad de metales. Son llamados compuestos intersticiales, debido a que los átomos adicionales ocupan los intersticios en las estructuras metálicas de empacamiento compacto. Cuando el carbono o el nitrógeno reaccionan con el titanio, estos átomos ocupan intersticios octaédricos; cuando el hidrógeno reacciona con el titanio, estos átomos ocupan intersticios tetraédricos. Sugiérase una razón del porqué el carbono y el nitrógeno no ocupan intersticios tetraédricos.

9. Sobre las base del diagrama de orbitales moleculares, compárense las energías necesarias para romper los enlaces en las siguientes especies.

(a) F_2^+ contra F_2

(b) O_2^+ contra O_2

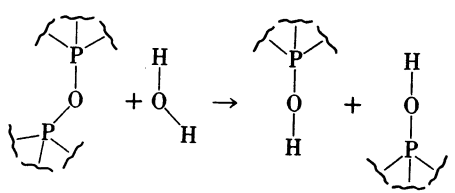
(c) N_2^+ contra N_2

(d) Ne_2^+ contra Ne_2

Resp. (a) Energía de enlace del F_2^+ > Energía de enlace del F^2.

10. En vista de la geometría conocida, descríbase la hibridación de los enlaces al átomo central en el CO_3^{-2} y en el ClO_4^-.

*** 11.** Cuando el PO_4O_{10} reacciona con el agua a temperaturas ordinarias, se forma H_3PO_4. Y si reacciona con agua fría, se forma un compuesto de fórmula $H_4P_4O_{12}$ en el cual el ion $P_4O_{12}^{-4}$ tiene una estructura anular. Muéstrese con un dibujo cómo la adición gradual de dos moléculas de agua al enlace P—O—P, es decir,



puede producir el anión $P_4O_{12}^{-4}$ al eliminar los iones H^+ de la estructura resultante.

12. Indíquese la estructura más probable para el trímero del SO_3.

13. Indíquense las estructuras razonables para el Cl_2O, ClO_2, ClO_3, Cl_2O_6 y el Cl_2O_7.

14. Indíquese una molécula neutra isoelectrónica a cada una de las siguientes:

(a) NO_2^+ *(b)* CN^-

(c) NO^+ *(d)* NO_2^-

15. El sólido $AlPO_4$ es isoelectrónico con un sólido familiar. Predígase la estructura.

Resp. Cristobalita.

16. En el texto se ha dicho que el fósforo, el azufre y el cloro forman estructuras análogas al $Si_2O_7^{-6}$: Indíquense esas estructuras.

★ **17.** Indíquese la estructura de los anillos formados cuando se unen cuatro y seis tetraedros de SiO_4 para formar iones con las fórmulas $Si_4O_{12}^{-8}$ y $Si_6O_{18}^{-12}$.

18. De los siguientes compuestos, ¿cuál puede ser la "estructura de armazón"?

(a) $KNa_3Al_4Si_4O_{16}$ *(e)* $CsAlSi_2O_6$

(b) $KAlSiO_4$ *(f)* $BaAl_2Si_3O_{10}$

(c) K_2AlSiO_6 *(g)* $K_2Al_3SiO_{10}$

(d) $Na_2KAl_4Si_4O_{16}$ *(h)* $CaAl_2Si_2O_8$

Resp. *(a)*, *(b)*, *(e)*, *(f)* y *(h)*.

19. Un cristal de 100 g de $CaCO_3$ se calienta a 100° C y se deja caer en 100 g de agua a 50° C. Si no hay pérdidas de calor, ¿cuál es la temperatura final del agua más el cristal?

20. Si se dejan caer 20 g de AgCl sólido a 30° C en 40 g de agua a 40° C, ¿cuál es la temperatura final?

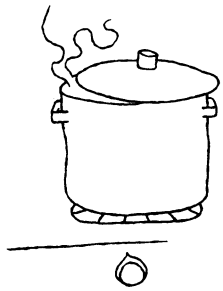
21. ¿Cuánto calor se requiere para calentar 20 g de benceno sólido de −20° a 5° C? ¿Cuánto calor se requiere para calentar 20 g de benceno líquido de 5° a 30° C?

22. La longitud de la arista de la celda unitaria del cloruro de sodio es 5.63 Å. ¿Qué longitud de onda deben tener los rayos X usados para que ocurran reflexiones muy fuertes ($n = 1$) a partir de los planos con empacamiento cerrado cuando el haz forma un ángulo de 45° con estos planos?

23. La longitud de la arista de la celda unitaria del cobre (una celda cúbica centrada en las caras) es 3.625 Å. Localícense, cuando menos, tres planos de átomos y calcúlese d para cada plano. Si la longitud de onda de los rayos X usados para estudiar el cristal es 1.54 Å, ¿a qué ángulo con respecto a cada uno de estos planos ocurrirán a reflexiones de $n = 1$?

★ **24.** La celda unitaria centrada en las caras del níquel tiene una arista con longitud de 3.5239 determinado con rayos X. El peso atómico del níquel es 58.71 y su densidad es 8.9 g por cm^3. Haga cualquier consideración lógica y, partiendo solamente de estos datos, calcule el número de Avogadro.

9



Líquidos

En el capítulo 7 encontramos que abajo de la temperatura crítica hay un límite superior en la presión lograda para los gases reales. Los intentos para superar esta presión reduciendo más el volumen, provocan la condensación del gas a un líquido. Esta presión de vapor no depende de las cantidades relativas de gas y líquido, sino que es fija en tanto que el gas y el líquido coexisten y la temperatura sea constante. También podemos describir este fenómeno diciendo que hay un límite inferior para la presión a la cual puede existir un líquido puro. Los intentos para deducir la presión abajo de este límite provoca la vaporización del líquido convirtiéndolo en gas. Sin embargo, para cualquier descripción, la presión de vapor sólo depende de la temperatura y no de las cantidades relativas de líquido y gas presentes.

La condensación es el resultado de las fuerzas de atracción intermoleculares que actúan entre las moléculas. Como estas fuerzas son mayores a medida que las moléculas están más cerca entre sí, esto significa que se requiere energía para vaporizar un mol de líquido; a la inversa, nos indica que la energía total de un mol de líquido es más baja que la de un mol de gas. En vista de esto, ¿cómo rompe una molécula sus enlaces líquido-líquido? ¿De dónde viene la energía? Deberá tenerse una distribución de energía para las moléculas líquidas similar a la que hay en las moléculas de gas. Consecuentemente, aunque la energía promedio de las moléculas de líquido es menor que la energía promedio de las moléculas de gas, unas cuantas moléculas de líquido tienen muy alta energía. Son las moléculas con un elevado contenido de energía, las que escapan del líquido. Así, para entender la naturaleza de los líquidos y compararlos con los gases, tenemos que examinar detalladamente la naturaleza de esta distribución de energías. Como la distribución es similar a la encontrada en los gases, estamos, de hecho, volviendo a lo expuesto en el capítulo de los gases, es decir, al problema general de la relación de la temperatura con el movimiento molecular.

ENERGIA MOLECULAR

Energía promedio. Consideremos un conjunto de moléculas N_0 con una energía total E_T. Si indicamos como n_i al número de moléculas con una energía ϵ_i, entonces, de acuerdo con la Ec. (6), pág. 183, podemos escribir:

$$\bar{\epsilon} = \sum_i \frac{n_i}{N_0} \epsilon_i$$

en donde $\bar{\epsilon}$ es la energía promedio por molécula. De manera similar, puesto que $E_T = N_0 \bar{\epsilon}$,

$$E_T = N_0 \sum_i \frac{n_i}{N_0} \epsilon_i \qquad (1a)$$

también:

$$\sum_i \frac{n_i}{N_0} = 1 \qquad (1b)$$

Las ecuaciones anteriores se ajustan a cualquier función de distribución que describa satisfactoriamente una serie de moléculas N_0 con una energía total E_T.

Desafortunadamente, las ecuaciones ($1a$) y ($1b$) no son suficientes para especificar sin error la distribución de energías. Para apreciar esto, consideremos un conjunto de sólo cuatro moléculas cuya energía total fuera 12 (las unidades no importan). Para simplificar, supondremos que cada molécula de éstas puede tener energías $\epsilon_i = 0, 1, 2, \ldots, 12$. En la fig. 1 se muestra una distribución que puede dar una energía total de 12 unidades, en la que dos moléculas tienen la energía 1, otra tiene la energía 2 y la cuarta tiene la energía 8. Otra distribución compatible con la especificación inicial es aquélla en la que las cuatro moléculas tuvieran la energía 3. Evidentemente, hay muchas distribuciones consistentes, de hecho, si las moléculas estuvieran marcadas, encontraríamos 455 distribuciones que tienen $E_T = 12$. Cualquiera de estas 455 distribuciones puede ser la que realmente ocurre.

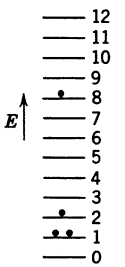


Fig. 1. Diagramas de energía.

Probabilidad. La situación en el párrafo anterior es análoga a la de una jugada con varios dados marcados. Los números que llevan los dados corresponden a la energía molecular y, para completar la analogía, consideremos sólo aquellas jugadas en las que la suma de los números de los dados corresponde a un valor específico (en la que la suma de las energías moleculares alcance una determinada energía total). Para una jugada particular, ¿qué fracción de los dados caerá con un 1? ¿Qué fracción caerá con un 2? Para las moléculas, ¿qué fracción resultará con la energía más baja? ¿Qué fracción tendrá la energía que antecede a la más baja? Preguntas como éstas son a las que busca-

mos respuesta; la respuesta proporciona la distribución, es decir, los valores de n_i/N_0, que indica la fracción de moléculas que corresponde a cada uno de los estados i.

Un jugador trataría el problema de los dados como sigue: Suponiendo que los dados no están cargados, cualquier resultado tiene iguales probabilidades en una determinada jugada. No podemos pronosticar qué resultará en una sola jugada, pero podemos predecir la distribución de todas las jugadas posibles. Consideremos todos los resultados probables, y contemos en todas las jugadas posibles el número de veces que aparece el 1 en cualquiera de los dados, W_1 Hagamos lo mismo para 2, 3, 4, 5 y 6. Luego definamos W_T con la ecuación $W_T = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6$. En un número grande de jugadas, W_1/W_T es la probabilidad de que aparezca el 1, W_2/W_T es la probabilidad de que aparezca el 2, etc. Ahora supongamos que en una jugada particular se lanzan N_0 dados. Dejemos que n_1, n_2, etc., representen el número de unos, doses, etc., que aparecen en cada dado. Nuestro mejor pronóstico para n_1/N_0 es W_1W_T, y lo mismo para las otras posibilidades.

¿Qué éxito tendrá el procedimiento anterior? Para una sola jugada con un número pequeño de dados, quizá no tenga éxito. Pero para un gran número de jugadas o para una sola jugada con un número grande de dados es muy probable que llegara a tener éxito. Estamos jugando al azar, y para una muestra suficientemente grande, al azar, es tan de fiar, que sus pronósticos son casi certeros.

Ahora volvamos a las moléculas. Al tratar con cualquier cantidad razonable de materia, estamos tratando con 10^{16} a 10^{23} moléculas. Si aquí jugamos al azar, estamos casi seguros de acertar. Si suponemos que todas las distribuciones consistentes son igualmente probables, se puede demostrar que:

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\epsilon_i/kt} \tag{2}$$

en donde n_0 es el número de moléculas en el estado de más baja energía y n_i es el número de ellas en el estado i. Esta relación se conoce como ecuación de Boltzmann, en honor a quien la derivó primero.

Una distribución sencilla. Para ilustrar aún más el significado de la ecuación de la distribución de Boltzmann, volvamos al ejemplo sencillo ya antes considerado de las cuatro moléculas con una energía total de 12. Obtendremos la siguiente distribución:

(a) Especifiquemos todas las distribuciones posibles (veremos que hay 455).

(b) Contemos el número total de veces, W_i, en que el nivel de energía i queda lleno cuando enlistamos todas las posibles distribuciones.

(c) Calculemos $W_T = \sum W_i$.(En este caso $W_T = 1\,820$.)

(d) Calculemos W_i/W_T y supongamos que $W_i/W_T = n_i/N_0$.

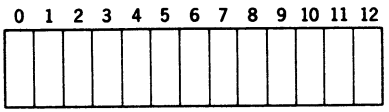


Fig. 2. Cajas de energía.

El inciso *(d)* contiene las suposiciones siguientes: Si todas las distribuciones son igualmente probables, W_i/W_T es la probabilidad promedio de que un nivel dado sea ocupado. Al igualar ésta con n_i/N_0 estamos jugando al azar; el éxito de esta aproximación mejorará en cuanto sea más grande el grupo de moléculas considerado. La apuesta de que en una jugada de un centenar de monedas la relación de cara a cruz es $1.00 \pm .02$ es arriesgada; la misma apuesta para la jugada con cien millones de monedas es casi segura.
Ahora procedamos al cálculo en el orden *(a)*, *(b)*, *(c)*, *(d)*.

(a) **Especifique todas las distribuciones posibles.** ¿En cuántas formas podemos poner las cuatro moléculas, *A*, *B*, *C* y *D* dentro de las cajas numeradas de la fig. 2, para que la suma de los números de las cajas ocupadas sea 12? En otras palabras, ¿en cuántas formas diferentes podemos tener las moléculas moviéndose con cantidades diferentes de energía para que

TABLA 1. Distribución

Formas	A	B	C	D	Formas	A	B	C	D
4	12	0	0	0					
12	11	1	0	0	~~--------~~	~~5~~	~~----7~~	~~----0~~	~~----0~~
12	10	2	0	0	~~--------~~	~~5~~	~~----6~~	~~----1~~	~~----0~~
12	10	1	1	0	12	5	5	2	0
12	9	3	0	0	6	5	5	1	1
24	9	2	1	0	24	5	4	3	0
4	9	1	1	1	24	5	4	2	1
12	8	4	0	0	12	5	3	2	2
24	8	3	1	0	12	5	3	3	1
12	8	2	2	0	4	4	4	4	0
12	8	2	1	1	12	4	4	3	1
12	7	5	0	0	6	4	4	2	2
24	7	4	1	0	12	4	3	3	2
24	7	3	2	0	1	3	3	3	3
12	7	3	1	1					
12	7	2	2	1					
6	6	6	0	0					
24	6	5	1	0					
24	6	4	2	0					
12	6	4	1	1					
12	6	3	3	0					
24	6	3	2	1					
4	6	2	2	2					
					455 Total				

la suma de su energía total sea 12 unidades? Puede efectuarse una tabulación compacta si hacemos una lista de los números de las cajas ocupadas por *A*, *B*, *C* y *D*. En la tabla 1 damos una lista de cada tipo de combinación permitida. Al lado izquierdo de cada partícula en la lista, hemos mostrado el número de formas diferentes en las cuales podemos tener los mismos cuatro niveles llenos con las cuatro moléculas marcadas. Considérese, por ejemplo, el número de formas en que una molécula tiene $\varepsilon = 12$ y el resto tiene $\varepsilon = 0$. Como tenemos cuatro moléculas, cualquiera puede ser favorecida con 12 unidades de energía; esto significa que hay cuatro formas diferentes para tener esta distribución, a saber, *A*, con 12 unidades; o *B*, con 12 unidades; o *C*, con 12 unidades; o *D*, con 12.

La situación llega a ser un poco más compleja cuando consideramos la segunda combinación dada en la tabla 1. La combinación 11-1-0-0, puede llevarse a cabo teniendo una de las cuatro moléculas ocupando la caja 11; para *cada* una de estas cuatro posibilidades es probable que cualquiera de las tres moléculas restantes pueda estar en la caja 1; las otras dos se hallarán en la caja 0. Ello da un total de 12 formas de obtener la combinación 11-1-0-0; esto está dado en la tabla 2.

Por último, consideremos la combinación 8-3-1-0. ¿De cuántas maneras podemos tener las cajas 8-3-1-0 ocupadas individualmente por cada una de las cuatro moléculas marcadas? Cualquiera de las cuatro moléculas puede ocupar la caja 8; para *cada* una de estas distribuciones cualquiera de las tres moléculas restantes puede ocupar la caja 3. De aquí que haya doce distribuciones para *cada* una de éstas, cualquiera de las otras dos moléculas puede ocupar la caja 1, y la última molécula deberá ocupar la caja 0. Todas juntas producen un total de 24 posibilidades, dadas en la tabla 2.

TABLA 2. Formas de alcanzar la distribución

A	B	C	D	A	B	C	D
12	0	0	0	8	3	1	0
0	12	0	0	8	1	3	0
0	0	12	0	8	1	0	3
0	0	0	12	8	3	0	1
				8	0	3	1
11	1	0	0	8	0	1	3
11	0	1	0	3	8	1	0
11	0	0	1	1	8	0	3
0	11	0	1	1	8	3	0
0	11	1	0	3	8	0	1
1	11	0	0	0	8	1	3
0	0	11	1	0	8	3	1
0	1	11	0	3	1	8	0
1	0	11	0	1	0	8	3
0	0	1	11	1	3	8	0
0	1	0	11	0	1	8	3
1	0	0	11	3	0	8	1
				0	3	8	1
				3	1	0	8
				0	1	3	8
				1	3	0	8
				3	0	1	8
				0	3	1	8
				1	0	3	8

TABLA 3. Valores de W_i

i	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
W_i	364	312	264	220	180	144	112	84	60	40	24	12	4
$\frac{W_i}{W_T} = \frac{n_i}{N_0}$	0.200	0.171	0.145	0.121	0.0989	0.0791	0.0615	0.0462	0.0330	0.0220	0.0132	0.0066	0.0022

(Resulta fatigoso hacer una lista de todas las combinaciones que sumen más de 12 y el número de formas que producen cada una de estas combinaciones (tabla 1), y debe tenerse cuidado de no repetir distribuciones. Por ejemplo, cuando comenzamos con la molécula A en la quinta caja, se está tentado de tomar 5-7-0-0 como una de las combinaciones posibles, pero ésta realmente es una permutación de la combinación 7-5-0-0. (Resultará educativo y entretenido para el estudiante comprobar algunas de las combinaciones dadas en la tabla 1.)

Con respecto a la tabla 1, encontramos que hay un total de 455 formas posibles diferentes de poner estas cuatro moléculas marcadas en trece cajas de modo que $E_T = 12$.

(b) **Contar cuántas veces W_i, el nivel de energía i-avo, se ha llenado.** Calcular W_i para un nivel, que aparece solo en un tipo de suma, es sencillo. Por ejemplo, $\varepsilon = 11$ aparece sólo en combinaciones, del tipo 11-1-0-0. Como hay doce de estas diferentes combinaciones, el número de veces que aparece el nivel $\varepsilon = 11$ en todos los incisos de la tabla 1 es 12, o $W_{11} = 12$. Por otra parte, el nivel $\varepsilon = 6$ aparece en varios tipos de combinaciones enlistadas en la tabla 1. ¿Cuántas veces encontramos una molécula con $\varepsilon = 6$? Si nos referimos a la tabla 1, encontramos seis maneras en las cuales podemos tener dos moléculas en la caja 6; por lo tanto, para estas seis maneras, una molécula aparece 12 veces en la caja 6. Hay también otras combinaciones que corresponden a una sola molécula encerrada en la caja de energía 6; éstas son tales, que encontramos la caja 6 ocupada 24, 24, 12, 12, 24 y 4 veces respectivamente. En resumen, la caja 6 está ocupada 112 veces, es decir:

$$(6 \times 2) + 24 + 24 + 12 + 12 + 24 + 4 = 112 = W_6$$

Los valores de W_i para cada uno de los niveles de energía están enlistados en la tabla 3.

(c) **Calcule $W_T = \sum W_i$.** Mediante una suma directa de los incisos en la tabla 3 encontramos $W_T = 1\,820$. Puesto que cada una de las 455 distribuciones especifica la energía de las cuatro moléculas: $W_T = 4 \times 455 = 1\,820$.

(d) **Calcule $W_i/W_T = n_i/N_0$.** Estos valores también se muestran en la tabla 3.

En la fig. 3, aparecen los resultados totales en una gráfica de barras. Las líneas punteadas representan el número de moléculas contadas en cada nivel para todas las combinaciones posibles. Lo mismo que con el dado, si ejecutamos el experimento hipotético de contar el número de moléculas en cada nivel de energía para billones de ejemplos similares, esta gráfica de barras representa muy aproximadamente el comportamiento promedio. En la fig. 3, también hemos indicado los valores calculados de la ecuación de Boltzmann con valor apropiado para kT. La concordancia no es perfecta, pero hallamos que la ecuación se aproxima al comportamiento promedio para esta muestra pequeñísima. Puede verse que, si ejecutamos el experimento con 10^{16} moléculas distribuidas a través de 10^{20} niveles de energía, la ecuación de Boltzmann es casi exacta. Normalmente para una muestra grande de moléculas representamos la distribución con una curva en lugar de una gráfica de barras.

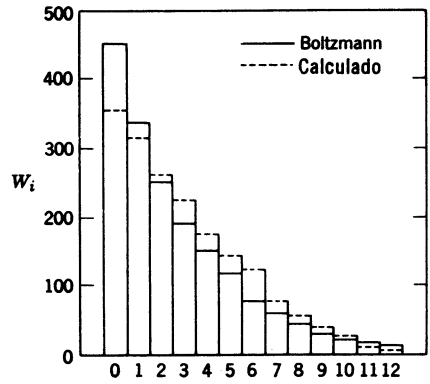


Fig. 3. Distribución de Boltzmann.

Distribución de Boltzmann para gases. Podemos escribir nuevamente la ecuación de Boltzmann como sigue:

$$\frac{n_i}{N_0} = \frac{n_o}{N_0} e^{-\epsilon_i/kT}$$

en donde N_0 es el número total de moléculas que estamos considerando. Esta ecuación se aplica a cada uno de los estados de energía identificables de una molécula gaseosa. Si nos limitamos a gases monoatómicos ideales, podemos representar la energía molecular por $\varepsilon = \frac{1}{2}m\{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\}$. Y con la energía cuantizada debemos considerar (en unidades apropiadas) sólo valores enteros de v_x, v_y y v_z. Ahora hay varios estados diferentes de energía que pueden identificarse y que dan lugar a la misma energía. Por ejemplo, si tomamos únicamente valores enteros positivos, la cantidad entre corchetes puede ser 25 (las unidades no importan) para cualquiera de las siguientes combinaciones de enteros de $[v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}]$: [5, 0, 0], [0, 5, 0], [0, 0, 5], [4, 3, 0], [4, 0, 3], [0, 4, 3], [3, 4, 0], [3, 0, 4], [0, 3, 4]. Cada una de éstas es identificable. Por ejemplo, en [5, 0, 0] la molécula viaja en la dirección x; en [0, 5, 0] viaja en la dirección y. Así, si estamos interesados sólo en $n(\varepsilon_i)$, el número de moléculas que tienen una energía determinada, *sin importar la dirección en que viajan*, escribimos:

$$\frac{n(\epsilon_i)}{N_0} = g(c_i)\frac{n_0}{N_0} e^{-\epsilon_i/kT} \quad \text{y} \quad \epsilon_i = \tfrac{1}{2}mc_i^2$$

en donde la cantidad $g(c_i)$ representa el número de condiciones perceptibles que proporcionan la misma energía molecular, o sea, la degeneración (pág. 60). Ahora bien, las condiciones perceptibles o identificables que proporciona una c^2 dada, aumenta a medida que aumenta c^2; por ejemplo, sólo permutas de [1, 0, 0] dan $c^2 = 1$, pero permutas de [5, 0, 0] y [4, 3, 0] dan $c^2 = 25$, y permutas de [5, 5, 0], [7, 1, 0] y [5, 4, 3] dan $c^2 = 50$. La fig. 4 muestra una gráfica de $g(c_i)$ contra ε_i; también se muestra una gráfica de Boltzmann simple en que $g(c_i) = 1$. La distribución real de las moléculas de gas en función de la energía, está dada por el producto de estas dos curvas, y este producto da una curva como la que ante-

riormente se mostró para los gases (fig. 7, pág. 60) sin justificación. Ocasionalmente, estaremos interesados en la curva de distribución para ε_x, es decir, la energía del componente x de la velocidad. En estos casos podemos usar la Ec. (2) o la curva A de la fig. 4, porque estos niveles de energía son no-degenerados.

EQUILIBRIO

Equilibrio vapor-líquido. Si se añade una muestra de líquido en un recipiente cerrado, vacío y a temperatura constante, parte de él se vaporiza inmediatamente para formar el correspondiente gas. La presión de este gas sigue aumentando por la continua vaporización, hasta que llega a la presión de vapor (suponemos que se añadió suficiente líquido, de modo que no todo se vaporiza). En este punto ya no hay cambio en la cantidad de líquido o la presión del gas; por lo tanto, decimos que el líquido y el gas están en equilibrio, una condición caracterizada porque no hay ningún cambio aparente al correr el tiempo. Para alcanzar el equilibrio, no se requiere que toda la vaporización se detenga; se necesita que la velocidad de vaporización se haga igual a la velocidad de condensación.

El equilibrio es un fenómeno común, que explicaremos en general, cuando estudiemos termodinámica. Sin embargo, en este capítulo consideraremos sólo los aspectos moleculares del equilibrio. El equilibrio complejo precisa de un tratamiento complejo, que no se intentará en este texto; pero para el equilibrio vapor-líquido, que es relativamente sencillo, podemos proporcionar una visión más o menos clara de lo que ocurre en un nivel molecular. En esta sección examinaremos los aspectos generales del equilibrio en sistemas ideales muy sencillos. En este capítulo aplicamos estos principios al equilibrio líquido-vapor y sólido-vapor; en el siguiente capítulo usamos estos mismos modelos para describir las propiedades de las soluciones.

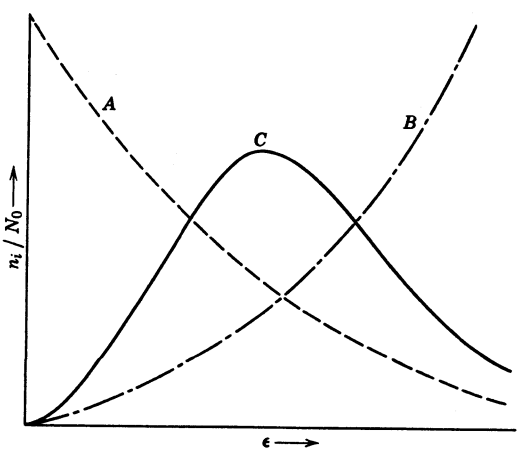


Fig. 4. Factores que contribuyen a la distribución de energía en los gases. A = Ec. 2; $B = g(c_i)$; $C = A \times B$ (curva de distribución para los gases).

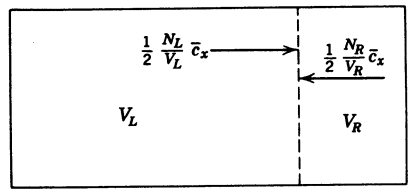


Fig. 5. Equilibrio gaseoso.

Los sistemas. Introduzcamos los aspectos cuantitativos del equilibrio mediante el examen de los dos sistemas sencillos que aparecen en las figs. 5 y 6. La fig. 5 representa una caja provista de una división permeable, que está llena con un gas ideal. El comportamiento del lado izquierdo tiene un volumen V_L; el del lado derecho un volumen V_R. El segundo sistema también consiste en una caja llena de un gas ideal (véase fig. 6). En este caso, vamos a suponer que el compartimiento V_R está dentro de un campo, quizá un campo eléctrico, de tal manera que la energía potencial de una molécula de gas en V_R es U_0, mientras que la molécula de gas en V_L tiene una energía potencial de cero.

Encontremos para estos dos sistemas sencillos la distribución de las moléculas entre los dos compartimientos independientemente del tiempo o su equilibrio; es decir, el número relativo de moléculas que se encuentran en cada compartimiento cuando el sistema ha alcanzado un estado estacionario. Hagamos esto considerando primero la naturaleza dinámica del equilibrio y la necesaria igualdad de las velocidades opuestas. En un segundo estudio introduciremos el concepto estadístico del equilibrio, lo que no requiere tratar los aspectos dinámicos de éste, sino únicamente la probabilidad final de localización en cada compartimiento.

Equilibrio dinámico. Si el gas que hay en los dos compartimientos de la fig. 5 está en equilibrio, el número de moléculas que cruzan la división de izquierda a derecha debe ser igual al número de las que cruzan de derecha a izquierda. Si esto no fuera cierto, las moléculas se acumularían en uno de los compartimientos. Esta condición requiere que

$$\frac{1}{2}\frac{N_L}{V_L}\bar{c}_x A = \frac{1}{2}\frac{N_R}{V_R}\bar{c}_x A$$

N y V son, respectivamente, el número de moléculas que están dentro, y el volumen de las divisiones indicadas. Como de costumbre, $\bar{c}_x$ es la velocidad promedio de las moléculas. Esta es la fórmula para el número de moléculas que chocan contra A cm^2 de la pared por segundo.

Los dos compartimientos están a la misma temperatura; consecuentemente, $\bar{c}_x$ y A se cancelan y escribimos

$$\frac{N_L}{N_R} = \frac{V_L}{V_R}$$

Las ecuaciones que definen el equilibrio para el sistema mostrado en la fig. 6 son más complicadas. Para ir una molécula del compartimiento izquierdo al dere-

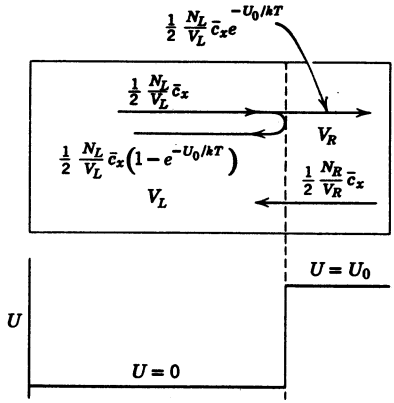


Fig. 6. Idealización del equilibrio gas-líquido.

cho, deberá llegar a la división *con suficiente energía* para ascender la colina de energía potencial. A partir de la distribución de Boltzmann, sabemos que las velocidades de las moléculas varían desde cero hasta infinito; de aquí que siempre habrá en V_L una determinada fracción de moléculas con mucha energía, que pueden penetrar la división. Sin embargo, si la barrera es alta, la mayoría de las moléculas tendrá menos energía de la requerida y será reflejada. Para el equilibrio dinámico, la condición es:

$$\left(\frac{1}{2}\frac{N_L}{V_L}\bar{c}_x A\right) e^{-U_0/kT} = \frac{1}{2}\frac{N_R}{V_R}\bar{c}_x A$$

El primer factor (dentro del paréntesis) es el número de las que golpean la división por segundo. El siguiente factor es la fracción de estas moléculas que tienen suficiente poder para superar la barrera de energía (esto es estrictamente cierto sólo cuando la fracción es pequeña). Este producto iguala al número de moléculas que pasan de izquierda a derecha. Todas las moléculas sobre el lado derecho de la división penetran en la pared, si la golpean.

Ni el valor promedio de la energía *cinética*, ni $\bar{c}_i$ dependen del valor de la energía potencial, así que obtenemos:

$$\frac{N_L}{N_R} e^{-U_0/kT} = \frac{V_L}{V_R}$$

Equilibrio estadístico. Podemos llegar a estas ecuaciones de equilibrio mediante un razonamiento diferente que considera tan sólo la probabilidad de localización de las moléculas en cualquiera de los compartimientos. En el sistema mostrado en la fig. 5, estamos tratando con un gas ideal. Supóngase que mediante algún método marcamos una de las moléculas de gas pintándola de rojo, y después efectuamos mil millones de observaciones. No hay ninguna razón para suponer que esta molécula estaría en la esquina superior izquierda de la caja ni tampoco para suponerla

en la esquina inferior derecha. De hecho, si observamos regiones de igual volumen, encontramos que la molécula roja aparece con tanta frecuencia en una región como en la otra. Por otra parte, para volúmenes desiguales, V_R y V_L, la probabilidad de encontrar la molécula roja en V_R es:

$$\frac{V_R}{V_R + V_L}$$

y la probabilidad de encontrarla en V_L es:

$$\frac{V_L}{V_L + V_R}$$

(Obsérvese que la probabilidad total de encontrar las moléculas rojas en V_L o V_R es 1.)

Según los principios de probabilidad, si efectuamos un gran número de observaciones sobre una sola molécula marcada, *o una sola observación sobre un gran número de moléculas idénticas independientes,* el número de veces que las moléculas aparecen en V_L dividido entre el número de veces que aparecen en V_R, se aproxima a la relación de las respectivas probabilidades. Así:

$$\frac{N_L}{N_R} = \frac{V_L}{V_L + V_R} \div \frac{V_R}{V_L + V_R} = \frac{V_L}{V_R}$$

Esta es la misma ecuación que describió el equilibrio dinámico para el sistema en la fig. 5.

También se puede emplear el punto de vista estadístico para derivar la ecuación de equilibrio para el sistema ilustrado en la fig. 6. Debido a la barrera de la energía potencial, no todas las moléculas en V_L pueden penetrar la división, pero todas las moléculas en V_R sí pueden. De aquí que, partiendo del mismo argumento usado en el párrafo anterior, decimos que en el equilibrio

$$\frac{N_L^*}{N_R} = \frac{V_L}{V_R}$$

en donde N_L^* señala aquellas moléculas en V_L que poseen más energía de la mínima requerida para superar la barrera de energía, N_L^* está relacionado con N_L mediante la ecuación de Boltzmann; esto es,

$$N_L^* = N_L\, e^{-U_0/kT}$$

La combinación de estas ecuaciones proporciona

$$\frac{N_L}{N_R} e^{-U_0/kT} = \frac{V_L}{V_R}$$

la ecuación derivada para el equilibrio dinámico.

El último párrafo introduce un nuevo aspecto en el análisis estadístico del equilibrio. Aquí encontramos una competencia entre los requisitos de energía y los de probabilidad espacial para el equilibrio. Si todas las moléculas tuvieran la misma energía, y ésta fuera menor que U_0, *no* aparecerían moléculas sobre el lado derecho de la caja. Pero la ecuación de Boltzmann conduce a una distribución de las energías. Así, siempre habrá algunas moléculas con energía suficientemente elevada para superar la barrera potencial, aunque U_0 sea mucho más grande que la energía promedio. A estas moléculas energéticas se les aplica los argumentos de probabilidad.

Líquidos. El equilibrio entre un líquido y el correspondiente gas (vapor) es dinámico con la velocidad de condensación igual a la velocidad de evaporación. La evaporación es posible, porque siempre hay en la superficie algunas moléculas de alto contenido energético, que pueden estar moviéndose en dirección a la fase gaseosa. Si su energía es lo suficientemente grande, se desprenderán de la superficie del líquido y se convertirán en moléculas de gas. Para que esto ocurra, la componente ascendente de la energía cinética deberá ser mayor que la diferencia entre la energía promedio del líquido y aquélla del gas. Sólo entonces esta molécula de líquido tendrá suficiente energía para superar las fuerzas de cohesión del líquido. Esto sucede exactamente en la misma forma en que un cohete interespacial deja la superficie de la Tierra cuando la energía cinética (suficiente para superar la atracción gravitacional) se canaliza hacia arriba.

Los requisitos para el equilibrio líquido-vapor son muy semejantes a los ilustrados en la fig. 6. El lado izquierdo de la caja corresponde al líquido; el lado derecho de la caja corresponde al gas. Como en el líquido, únicamente se pueden evaporar aquellas moléculas cuya energía cinética sea superior a la mínima, es decir, pasar de V_L a V_g. (Ahora sustituyamos el subíndice R por g. Este se refiere a "gas".) Así, las condiciones para el equilibrio vapor-líquido son:

$$\frac{N_L}{V_L^*} e^{-U_0/kT} = \frac{N_g}{V_g} \qquad U_0 = \epsilon_g^0 - \epsilon_L^0 = \Delta\epsilon_v^0$$

En donde $\varepsilon_g^0 - \varepsilon_L^0$ es la diferencia entre las energías promedio del gas y del líquido, la energía de vaporización. Ahora, el escribir V_L, incluimos un asterisco para indicar que éste no es todo el volumen del líquido, sino *el volumen del espacio vacío* de que disponen las moléculas del líquido dentro de la "jaula" creada por sus vecinos.

Esta ecuación adquiere una forma más útil si sustituimos N_g/V_g por su equivalente en la ley del gas ideal:

$$\frac{P_g}{kT} = \frac{N_g}{V_g}$$

Entonces podemos escribir:

$$\frac{P}{kT} = \frac{N_L}{V_L^*} e^{-\Delta\epsilon_v^0/kT}$$

Sobre una base por *mol* en lugar de *por molécula* resulta:

$$P = \frac{n_L RT}{V_L^*} e^{-\Delta E_v^\circ / RT}$$

La cantidad ΔE_v° representa la energía necesaria para cambiar un mol de líquido a un mol de gas. En el proceso de vaporización real, se efectúa un trabajo por la expansión en contra de la presión de vapor. El calor total, ΔH_v°, necesario para efectuar este proceso incluye tanto el cambio de energía como el trabajo realizado. En la fórmula anterior podemos usar ΔH_v° en lugar de ΔE_v°; resultando entonces la ecuación:

$$P = \frac{n_L RT}{V_L^*} e^{-\Delta H_v^\circ / RT}$$

ó

$$P = \frac{RT}{v_f} e^{-\Delta H_v^\circ / RT}$$

en donde ahora v_f es el volumen libre del líquido, V_L^*/n_L, y ΔH_v° es el cambio en H cuando se evapora un mol de un líquido para formar un gas a presión constante.†

En la fig. 7 se muestra una gráfica de esta ecuación de la presión de vapor. La presión de vapor P aumenta bruscamente con la temperatura y, cuanto mayor es la entalpia de la vaporización, ΔA_r°, más marcado será este aumento con la temperatura.

Obsérvese que esta ecuación de la presión de vapor es una forma modificada de la ley del gas ideal. Aparentemente, las moléculas del líquido son esencialmente similares a un gas, pero sólo la fracción indicada por el exponencial está totalmente libre para actuar como un gas dentro del volumen libre v_g.

Si obtenemos el logaritmo natural de ambos miembros de la ecuación de la presión de vapor, obtenemos:

$$\ln P = \ln \frac{RT}{v_f} - \frac{\Delta H_v^\circ}{RT}$$

Sobre la base de observaciones experimentales podemos concluir que para nuestro propósito actual RT/v_f y ΔH_v° no varían apreciablemente con la temperatura. Si hacemos las sustituciones siguientes:

$$\ln \frac{RT}{v_f} \equiv b, \quad \frac{\Delta H_v^\circ}{R} \equiv M, \quad Y \equiv \ln P, \quad \text{y} \quad X \equiv \frac{1}{T}$$

podemos escribir $Y = -MX + b$. Como M y b son constantes, ésta es la ecuación de una línea recta. En la fig. 8 se muestra una curva de Y contra X. La pendiente $\Delta Y/\Delta X$, está relacionada con el calor de vaporización; la intersección, es decir, el valor extrapolado de $\ln P$ cuando la temperatura es infinita, especifica el valor de RT/v_f.

† El cambio de ΔE_r° a ΔH_v° produce una pequeña variación en la forma en que se calculó v_f.

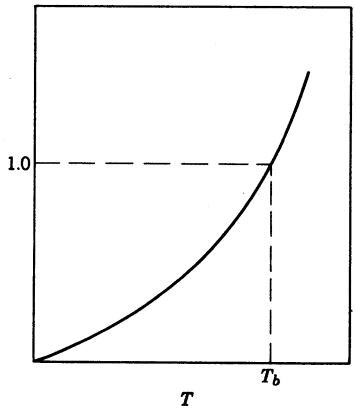


Fig. 7. Presión del vapor del líquido.

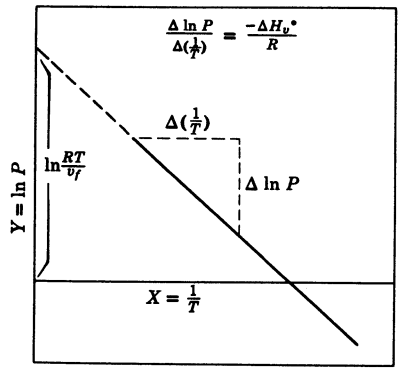


Fig. 8. Curva de la presión de vapor.

Punto de ebullición. En el punto de ebullición de un líquido, la presión del vapor es igual a la presión externa. Cuando los líquidos se calientan empezando por el fondo, la presión de vapor se iguala con la presión exterior primero en el fondo del recipiente. Por lo tanto, aquí, la transición de líquido a gas se efectúa con la formación de burbujas de vapor, que se elevan hacia la parte superior a medida que hierve el líquido.

En el punto de ebullición normal ($P = 1$ atm), el $\ln P$ es igual a cero; por lo que la ecuación de la presión de vapor proporciona la relación

$$\ln \frac{RT}{v_f} = \frac{\Delta H_v^\circ}{RT_b}$$

en donde T_b es la temperatura en el punto de ebullición. Si introducimos esto es la ecuación de la presión de vapor, obtenemos:

$$\ln P = \frac{\Delta H_v^\circ}{RT_b} - \frac{\Delta H_v^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H_v^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right)$$

Esta se conoce como la ecuación de Clausius-Clapeyron (forma integrada).

Regla de Trouton y volumen libre. Hace unos cien años Trouton observó que el calor de vaporización ΔH_v°, está relacionado con la temperatura en el punto de ebullición mediante la ecuación

$$\Delta H_v^\circ = 22\, T_b \text{ cal/mol}$$

Esta relación tiene consecuencias muy importantes. Primero que nada, significa que una curva como la de la fig. 8 tiene el mismo punto de intersección para *todos* los líquidos. Como un ejemplo de esto, la fig. 9 muestra las curvas de presión de

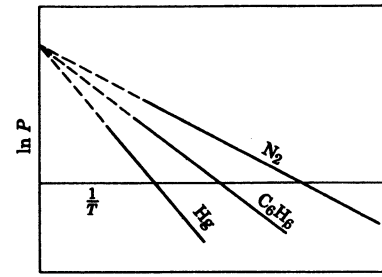


Fig. 9. Foco de Trouton.

vapor para el nitrógeno, benceno y mercurio, compuestos que difieren considerablemente en el punto de ebullición. (El nitrógeno hierve a −195°C, el benceno hierve a 80°C y el mercurio hierve a 360°C.) Aunque con diferentes pendientes, las tres curvas tienen prácticamente el mismo punto de intersección.

Una segunda consecuencia de la regla de Trouton es que RT/v_f es igual para todos los líquidos. Ya que RT/v_f no varía con la temperatura, v_f es proporcional a T; consecuentemente, ¡todos los líquidos tienen el mismo volumen libre a la misma temperatura! En otras palabras, los líquidos como el mercurio y el benceno, que tienen propiedades totalmente diferentes, disponen para cada molécula de la misma cantidad de espacio vacío a temperatura ambiente. Esta conclusión aproximada está sustentada por los hechos experimentales. La tabla 4 da los volúmenes libres para varios líquidos diferentes a 25°C. En vista de las diferencias en las propiedades de estos líquidos, la concordancia de ellos es sorprendente.

FUERZAS INTERMOLECULARES

De acuerdo con la regla de Trouton, el calor de vaporización es proporcional al punto de ebullición. Como el calor de evaporación es una medida de la energía requerida para separar las moléculas del líquido, es decir, para superar las fuerzas intermoleculares, el punto de ebullición sirve como índice conveniente de la firmeza de estas fuerzas.

Fuerzas de van der Waals. En el capítulo 7, que se refiere a los gases, indicamos que siempre hay fuerzas de atracción no específicas, que actúan entre las moléculas. Estas fuerzas se originan a partir de la correlación del movimiento electrónico en diferentes átomos. En vista de esto, parece razonable que cuanto mayor sea el número de electrones que se hallan en un determinado compuesto, mayores serán estas fuerzas intermoleculares.

En la tabla 5, tenemos una lista de sustancias ordenadas de acuerdo con el número de electrones que contienen. Si suponemos que las moléculas con el mismo número de electrones experimentan fuerzas intermoleculares semejantes, el punto de embullición del flúor —una molécula con 18 electrones— sería comparable con el del argón —una molécula con 18 electrones—. En la tabla 5, encontramos

TABLA 4. Volumen libre de líquidos

Líquido	v_f(cc)
Hg	0.23
CS_2	0.65
C_6H_6	0.21
CCl_4	0.29

que los puntos de ebullición, en verdad, aumentan a medida que aumenta el número de electrones en la molécula, siempre que los electrones no lleguen a 20.

Para las moléculas diatómicas pesadas, es decir, Cl_2 y Br_2, no se sigue esta relación simplificada. Estas fallas ocurren debido a que las fuerzas de correlación no dependen tan sólo del número de electrones, sino también de la firmeza con que son retenidos y de la simetría de la distribución de la nube electrónica.

Ahora examinemos algunos de los hidruros que son isoelectrónicos a un correspondiente gas raro. Los hidruros HF, H_2O, NH_3 y CH_4 son isoelectrónicos con el neón. Podemos imaginarnos que se han formado deformando un átomo de neón. Por ejemplo, exceptuando su peso, el NH_3 podría formarse quitándole tres protones al núcleo del neón. En la tabla 6 se comparan los puntos de ebullición de éstos y otros miembros de diferentes series isoelectrónicas.

Para las series con 18 electrones, los puntos de ebullición varían desde 87°K hasta 213°K. Por lo tanto, nuestra relación sencilla de las fuerzas de van der Waals resulta aún menos satisfactoria para las moléculas heteroatómicas que para las moléculas homoatómicas. Deberán existir factores adicionales que contribuyen a la resistencia de estos enlaces intermoleculares.

TABLA 5. Puntos de ebullición de moléculas simples

Número de electrones	Molécula	t(°C)
2	H_2	−253
2	He	−269
10	Ne	−246
14	N_2	−196
16	O_2	−183
18	F_2	−187
18	Ar	−186
34	Cl_2	− 35
36	Kr	−152
54	Xe	−109
70	Br_2	59
86	Rn	− 62

Interacción dipolo-dipolo. Es posible dar una interpretación parcial a los datos de la tabla 6 tomando en consideración la polaridad de los enlaces. La molécula HCl tiene la estructura electrónica que se indica a continuación mediante puntos:

Aunque el HCl forma un enlace de par compartido, las electronegatividades del hidrógeno y el cloro son 2.1 y 3.0, respectivamente; por consecuencia esperamos que los electrones de enlace sean compartidos desigualmente. Esto conduce a un exceso de carga negativa sobre el átomo de cloro y una carga positiva neta sobre el átomo de hidrógeno, o sea que la molécula es *dipolar*. Se obtienen conclusiones similares para los enlaces del H_2S, PH_3 y SiH_4.

En la determinación de la polaridad de los enlaces, se considera la molécula como un cuerpo ovoide que contiene cargas positivas y negativas. Cuando el centro de la carga positiva coincide con el de la carga negativa, no hay *momento dipolar*, pero cuando estos dos centros no coinciden, la molécula se caracteriza por tener *momento dipolar*. La magnitud del momento dipolar se define como sigue. Considérense las moléculas indicadas en la fig. 10. Podemos representar la distribución de la carga en el HCl indicando que tenemos una carga más y una carga menos, separados por una distancia $\bar{x}$. En tal caso, el momento dipolar es $e\bar{x}$. A los otros compuestos representados en la fig. 10 les corresponde también una descripción semejante. Junto con los diagramas de la fig. 10 se da una lista de los valores experimentales para los momentos dipolares.

Debido a la distribución asimétrica de la carga en una molécula de HCl cada porción negativa del átomo de cloro tiende a ser rodeada por los extremos positivos de otras moléculas de HCl, es decir, el átomo del hidrógeno queda orientado hacia el átomo de cloro. Para evaporar tal líquido, tenemos que trabajar no tan sólo en contra de las fuerzas de van der Waals, sino también contra estas *fuerzas de dipolo-dipolo*. Cuando mayor sea el valor del momento dipolar, más importante será esta contribución adicional. Para el grupo isoelectrónico del argón, el efecto dipolo-dipolo, que está ausente en el Ar, es regularmente fuerte en el HCl y en el H_2S, es más débil en PH_3, y, de nuevo, está ausente en el SiH_4. Se manifiesta una tendencia en los puntos de ebullición para cambiar en esta dirección (tabla 6),

TABLA 6. Puntos de ebullición de moléculas isoelectrónicas

Nº de electrones	Compuestos	T (°K)	Compuestos	T (°K)	Compuestos	T (°K)	Compuestos	T (°K)	Compuestos	T (°K)
10	Ne	27	HF	292	H_2O	373	H_3N	240	H_4C	112
18	Ar	87	HCl	188	H_2S	213	H_3P	188	H_4Si	161
36	Kr	121	HBr	206	H_2Se	231	H_3As	218	H_4Ge	183
54	Xe	164	HI	237	H_2Te	271	H_3Sb	256	—	—

pero los cambios relativamente pequeños de hidruro a hidruro hacen resaltar el hecho de que continúan manifestándose características más sutiles que las fuerzas dipolo-dipolo, v. gr., la diferencia entre el SiH_4 y el Ar, aunque ambos tienen momentos dipolos cero.

Seguramente que las interacciones dipolo-dipolo explican parcialmente las fuerzas intermoleculares; sin embargo, para la mayoría de los compuestos, estas fuerzas adicionales sólo agregan un pequeño incremento a las fuerzas de van der Waals siempre presentes. Ya que las últimas no tan sólo dependen del número de electrones, sino también de la estrutcura molecular, no siempre es fácil separar la atracción dipolo-dipolo y la de van der Waals, o predecir el efecto neto de ambas.

El aspecto más significativo de los datos de la tabla 6 son los puntos de ebullición *muy elevados* del HF, el H_2Oy el H_3N. Con estas tres excepciones, los compuestos de una determinada familia muestran un aumento en el punto de ebullición al aumentar el número de electrones. Nosotros atribuimos las fuerzas intermoleculares extraordinariamente elevadas que hay en estos tres hidruros a la formación de un *enlace de hidrógeno.*

Enlace de hidrógeno. La forma más conveniente para describir la naturaleza del enlace de hidrógeno está en términos de un ejemplo específico como el agua. En la fig. 11 se indica la estructura del agua. Como observamos anteriormente (pág. 113), los cuatro pares de electrones que rodean el átomo de oxígeno en el H_2O ocupan orbitales híbridos sp^3; consecuentemente, estos pares de electrones se extienden hacia los vértices de un tetraedro, y, en una sola molécula de agua, los átomos de hidrógeno están unidos a dos de los vértices. El enlace O—H es fuertemente polar; la distribución electrónica alrededor del átomo de hidrógeno está distorsionada por la electronegatividad del átomo de oxígeno, por lo que hay una carga neta positiva sobre los dos átomos de hidrógeno. Ya que el átomo de hidrógeno no tiene envoltura electrónica, el protón está parcialmente al descubierto.

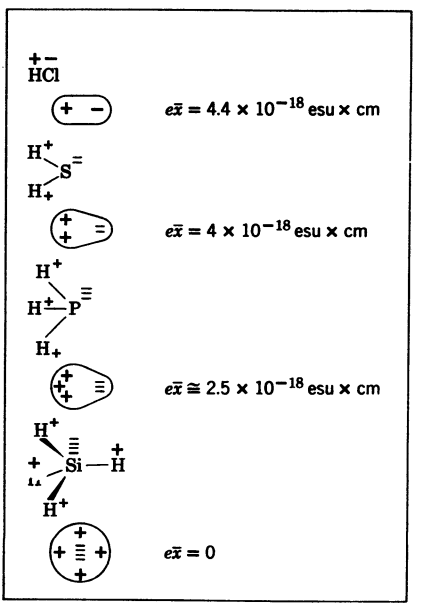


Fig. 10. Momentos dipolares.

En el agua líquida, este protón, pobremente protegido, está rodeado por otras moléculas del mismo tipo, que tienen dos pares de electrones solitarios, los que se proyectan hacia dos vértices del tetraedro. Como es de suponer, hay una atracción muy fuerte entre estos electrones solitarios proyectados y el protón po-

bremente protegido de una molécula de agua cercana. Esto proporciona una *super* atracción dipolo-dipolo.

Los requisitos para esta fuerte interacción dipolo-dipolo son un átomo fuertemente electronegativo con un par de electrones no compartidos unido a un átomo de hidrógeno. El átomo electronegativo debe ser pequeño; en otra forma, los átomos de hidrógeno de las moléculas adyacentes son incapaces de aproximarse todo lo necesario para formar estos fuertes enlaces dipolo-dipolo. Experimentalmente, se ha encontrado que sólo los átomos de flúor, oxígeno y nitrógeno satisfacen estos requisitos. Los compuestos en los que los átomos de hidrógeno están unidos a estos átomos manifiestan evidencia de enlaces de hidrógeno.

En la porción inferior de la fig. 11, hemos mostrado una estructura esquemática del agua líquida. Para cualquiera de los átomos de oxígeno del agua (los círculos grandes de la figura), hay dos átomos de hidrógeno bastante cerca y dos átomos de hidrógeno un poco más alejados. Estos cuatro átomos de hidrógeno están distribuidos más o menos tetraédricamente alrededor del átomo central de oxígeno. El enlace a los dos átomos de hidrógeno distantes es el enlace de hidrógeno.

En general, un líquido con enlaces de hidrógeno está caracterizado por los átomos de hidrógeno puente localizados entre dos átomos electronegativos. Generalmente el átomo de hidrógeno está más cercano a uno de estos átomos electronegativos, a una distancia correspondiente a un enlace casi normal; la otra distancia interatómica del puente generalmente es mayor que la distancia normal de enlace.

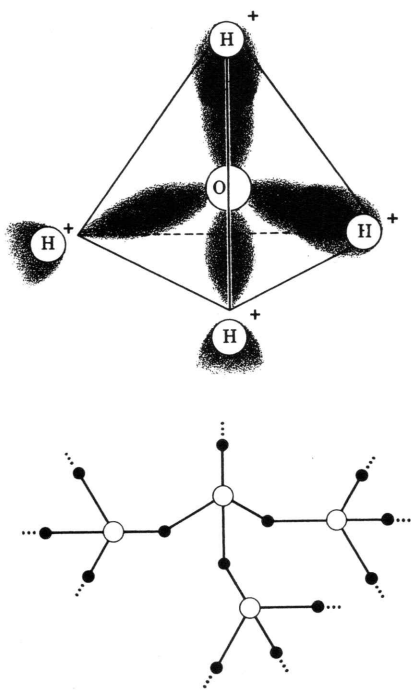


Fig. 11. Enlace de hidrógeno en el agua.

EQUILIBRIO SOLIDO-GAS

Si comparamos un sólido cristalino con el líquido correspondiente, encontraremos que la distribución molecular en el sólido es más regular y ordinariamente más compacta. La regularidad es una consecuencia de la interacción dirigida que se manifiesta entre moléculas, lo que también hace más difícil el movimiento molecular de un lado para otro, por lo que los sólidos son rígidos y tienen forma propia. Hay, sin embargo, algunas similitudes burdas entre sólidos y líquidos. Tanto en los sólidos como en los líquidos, cada molécula tiene disponible un deter-

minado volumen libre y, cuando una molécula tiene energía suficiente para desprenderse de su jaula, puede haber vaporización. Como estas semejanzas son las características fundamentales necesarias para derivar la ecuación de la presión de vapor basada en el modelo representado en la fig. 6, escribimos

$$P = \frac{RT}{v_f} e^{-\Delta H_s^\circ / RT}$$

para la presión de vapor de un sólido. Aquí v_f es el volumen libre molar del sólido y ΔH_s° es la diferencia en la entalpía entre el gas y el sólido, el calor requerido para la sublimación.

La ecuación de la presión de vapor para sólidos puede derivarse basándose en otro modelo que se adapta muy bien a la representación de un sólido. Un sólido mantiene su unidad mediante enlaces elásticos entre las moléculas y puede ser considerado como una distribución regular de pelotas esféricas conectadas mediante resortes. Nuevamente, la energía térmica se distribuye de acuerdo con la ecuación de Boltzmann; de aquí que algunas de estas moléculas vibren violentamente y otras simplemente tiemblen.

Para que una molécula del sólido escape hacia el gas, deberá estar sobre la superficie. Si hay N_s átomos por centímetro cuadrado de superficie, hay un total de $N_s \times A$ moléculas sobre un cristal con A cm^2 de superficie. En la representación más simple, todas estas moléculas vibran con la misma frecuencia, v_0; diferentes estados de energía tienen amplitudes de vibración diferentes. Cada segundo $v_0 A N_s$ moléculas de la superficie se mueven hacia el gas. La mayor parte del tiempo, los enlaces con otras moléculas evitan que éstas se vayan al espacio como moléculas de gas, y regresan a la superficie; pero, ocasionalmente, una de estas moléculas en vibración tiene suficiente energía para romper el "resorte" y volar al espacio. El número de veces que ocurre esto es $e^{-U_0/kT}$, en donde U_0 es la diferencia en energía promedio entre el sólido y el gas. Así, el número total de moléculas que abandonan el sólido por segundo es

$$A N_s v_0 e^{-U_0/kT}$$

En el equilibrio, el número de moléculas gaseosas que chocan contra la superficie y se condensan es igual al número de moléculas que se van de la superficie. (No todas las moléculas que chocan con la superficie deben condensarse, pero supondremos que lo hacen.) El número de moléculas de gas que chocan contra A cm^2 de pared por segundo (pág. 187) es:

$$\frac{PA}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Así, en el equilibrio:

$$A N_s v_0 e^{-U_0/kT} = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} A$$

Si despejamos P, la presión de vapor, obtenemos

$$P = N_s v_0 (2\pi mkT)^{1/2} e^{-U_0/kT}$$

ó

$$P = N_s v_0 (2\pi mkT)^{1/2} e^{-\Delta H_s^\circ / RT}$$

en donde ΔH_s° es el calor de sublimación. Esta ecuación tiene la misma forma que la expresión anterior, siempre y cuando identifiquemos $N_s v_0 (2\pi mkT)^{1/2}$ con RT/v_f. Se puede demostrar que esto es lógico.

Si obtenemos el logaritmo para ambos miembros de la ecuación de presión de vapor, obtenemos:

$$\ln P = \ln \frac{RT}{v_f} - \frac{\Delta H_s^\circ}{RT}$$

Una vez más, experimentalmente, $\ln (RT/v_f)$ es una constante y los resultados pueden representarse mediante una curva como la de la fig. 8. A diferencia de cuando se refiere a líquidos, RT/v_f varía de un sólido a otro; dependiendo de los detalles del enlace y la distribución de las moléculas en el sólido, por lo que no hay una regla de Trouton para sólidos. Por supuesto, que en los sólidos, la pendiente está relacionada más con el calor de sublimación que con el calor de vaporización.

Para obtener una forma de la ecuación de Clausius-Clapeyron es necesario efectuar una transposición adicional de la ecuación. A la temperatura T_s, correspondiente a la presión de vapor de 1 atm para el sólido, el lado izquierdo de la ecuación es cero; por lo que

$$\ln \frac{RT}{v_f} = \frac{\Delta H_s^\circ}{RT_s}$$

Como RT/v_f es una constante, podemos sustituir esto en la ecuación de presión de vapor y obtener:

$$\ln P = \frac{\Delta H_s^\circ}{RT_s} - \frac{\Delta H_s^\circ}{RT}$$

Ya hemos observado que la energía promedio de los gases es más grande que la de los líquidos, y que la de los líquidos es más grande que la de los sólidos. Por consecuencia ΔH_s° es más grande que ΔH_v°; de aquí que si representamos gráficamente la presión de vapor de un sólido y el líquido correspondiente sobre la misma gráfica, obtenemos curvas como las de la fig. 12.

EQUILIBRIO SOLIDO LIQUIDO

Basándose en las curvas representativas de la fig. 12, deberá ocurrir una transición de sólido a líquido a una temperatura determinada. Imagínese un experimento realizado con un cristal sobre el lado izquierdo de una caja y una gota de líquido correspondiente sobre el lado derecho de aquélla (véase fig. 13). Las dos mitades de la caja están separadas por una división que tiene un agujerito (área = a) para permitir el flujo de vapor entre las dos mitades.

A una temperatura dada, se desprenden del sólido un número fijo de moléculas por segundo; igualmente, hay un número fijo de moléculas que se desprenden del líquido por segundo. En equilibrio, con el agujero cerrado, tanto el sólido como el líquido establecen un equilibrio de la presión de vapor tal, que la velocidad de la evaporación es igual a la velocidad de la condensación. Pero las presiones de

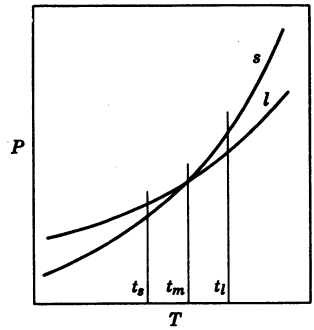


Fig. 12. Presión de vapor de sólidos y líquidos.

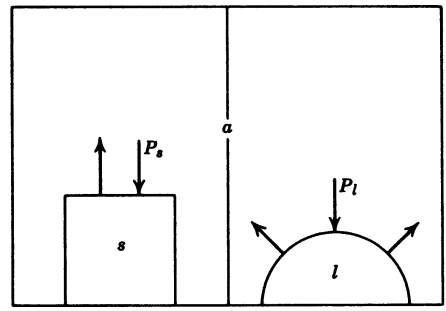


Fig. 13. Equilibrio vapor sólido líquido.

vapor del sólido y el líquido, P_f y P_l, son únicamente iguales en un solo punto (véase fig. 12). Esto significa que ordinariamente las presiones en las dos mitades de la caja son diferentes. Si esto es cierto, habrá un flujo cuando se abra el agujero de la división. El flujo hacia la derecha está dado por la ecuación

$$N_{LR} = \frac{aP_s}{\sqrt{2\pi mkT}} - \frac{aP_l}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

El primer término de esta ecuación representa el flujo de gas hacia la derecha a través de un agujero de área a en donde la presión es P_s (véase pág. 187); el segundo término representa el flujo neto del gas hacia la izquierda, a través del agujero de sección a, cuando la presión es P_l; la diferencia representa el flujo neto de gas a través del orificio.

Ahora consideremos las condiciones cuando la temperatura es t_s (fig. 12). A esta temperatura, P_l es más grande que P_s; consecuentemente N_{LR} es negativa y hay un flujo de gas desde el lado derecho hacia el izquierdo de la caja. Entonces la presión de vapor que rodea al sólido se vuelve mayor que la presión de vapor en el equilibrio; por lo tanto, el número de moléculas que golpean al sólido por segundo se vuelve mayor que el número de las que lo dejan, y el sólido aumenta de tamaño lentamente. En el lado derecho de esta caja, la situación es a la inversa. Debido a que las moléculas de gas se han escapado de este lado de la caja, la presión de vapor es menor que la presión de vapor del líquido en equilibrio. Por lo tanto, serán menos las moléculas que golpearán el líquido condensándose, que las que se evaporan. Así, a t_s el sólido aumenta de tamaño y el líquido disminuye de tamaño hasta que únicamente queda el sólido. A cualquier temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es mayor que la del sólido, cambiará hasta sólido, es decir, se congelará.

A temperatura t_m (fig. 12), P_s es igual a P_l, y no hay flujo a través del orificio que hay en la división. Por lo tanto las tres fases, la líquida, la sólida y la gaseosa, coexisten. Esta temperatura se conoce como el *punto triple.*†

† El punto de fusión es la temperatura a la cual el líquido y el sólido coexisten a la presión atmosférica normal. Generalmente difiere del punto triple por más o menos 0.01°C.

A la temperatura t_l (fig. 12), P_s es más grande que P_l. Hay una corriente de vapor del lado izquierdo al derecho de la caja y el cristal decrece lentamente mientras que la gota de líquido crece. Así, el sólido se vuelve líquido, es decir, se funde, siempre que P_s sea mayor que P_l.

Sobrenfriamiento. Si se enfría repentinamente un líquido a una temperatura superior a la de su punto de fusión, no siempre se congela, sino que algunas veces forma un líquido sobrenfriado. La presión de vapor de este líquido así como las otras propiedades son aquéllas que encontraríamos por extrapolación de las propiedades del líquido por encima del punto de fusión. Sin embargo, este estado sobrenfriado representa un equilibrio inestable; al transcurrir el tiempo, el líquido se congela, para formar el sólido más estable. El agua es uno de tantos líquidos que fácilmente se sobrenfrían. Si el agua es muy pura, es fácil sobrenfriar el líquido a 20°C debajo del punto de congelación.

PROBLEMAS

1. Usando los siguientes datos sobre la presión de vapor en equilibrio del bromo, trácese una curva de log P contra $1/T$.

t (°C)	P (mm Hg)	t (°C)	P (mm Hg)
−50	1.09	10	109.0
−40	2.98	20	173
−30	7.45	30	264
−20	17.1	40	392
−10	36.6	50	564
0	65.9		

(a) ¿Cuál es el punto de fusión?
(b) Calcúlese el punto de ebullición.
(c) Calcúlese el calor de sublimación, ΔH_s°, y el calor de vaporización, ΔH_v°.
(d) Siempre que se congela una sustancia se libera algo de calor. Calcúlese éste a partir de *estos* datos.
(e) A partir de la regla de Trouton calcúlese el calor de vaporización.

***2.** Con fines de simplificación, supongamos que el Br_2 es una molécula esférica con un diámetro de 4.0 Å. Si las moléculas de la superficie de un cristal de bromo forman una capa bidimensional sólidamente empacada, ¿cuál es el valor de N_s, el número de moléculas por centímetro cuadrado? Basándose en los datos del problema 1 y la ecuación equivalente para la presión de vapor para los sólidos, calcúlese la frecuencia efectiva de vibración en el sólido a −50°C. (¡Cuidado con las unidades!) *Resp.* 7×10^{14} atm/cm^2, 5×10^9/seg.

3. Para el metano, $\Delta H_v^\circ = 1.95$ kcal/mol, $T_M = 90$°K, $T_B = 111$°K, At 81°K su presión de vapor es 21 mm. Determínese la presión de vapor a 106°K y a 77°K.

4. En la cima de una montaña la presión atmosférica normal es 550 mm. Determínese el punto de ebullición del agua en dicho lugar. *Resp.* 89°C.

5. ¿Cuál de los siguientes compuestos es de esperar que tenga un momento dipolar?

(*a*) H_2 (*b*) NH_3 (*c*) CH_3Cl (*d*) CCl_4
(*e*) HBr (*f*) CO_2 (*g*) NF_3

Resp. (*b*), (*c*), (*e*), (*g*).

Nota: A menudo la simetría estructural cancela el momento dipolar de una molécula, aunque los enlaces son polares, v. gr., SiH_4 pág. 255.

6. ¿En cuáles de los siguientes líquidos podría esperarse que hubiera enlace de hidrógeno? Indíquese el enlace:

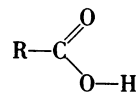
(*a*) CH_3F (*b*) CH_3OH (*c*) CH_3OCH_3
(*d*) H—S—S—H (*e*) H—O—O—H (*f*) CH_3NH_2
(*g*) CCl_4

7. El fluoruro de hidrógeno muestra una tendencia a formar moléculas asociadas con fórmulas $(HF)_2$ y $(HF)_6$. Indíquese las estructuras probables para ellas.

8. El compuesto iónico $K(HF_2)$ es bien conocido. Indíquese una estructura razonable para el ion HF_2^-:

Resp. $:\ddot{F}:H:\ddot{F}:^-$

9. Muchos ácidos carboxílicos, que tienen la fórmula general



muestran una fuerte tendencia a formar dímeros. Indíquese una estructura probable de estos dímeros.

*** 10.** El azufre sólido se encuentra en dos formas, rómbica y monoclínica. El azufre rómbico es la forma sólida estable por debajo de 96°C, el azufre monoclínico es la forma sólida estable por encima de 96°C. Existe un equilibrio inestable entre el sólido y el vapor para el azufre rómbico por encima de 96° y para el azufre monoclínico por debajo de 96°. Esquematícese en la misma gráfica una curva de la presión de vapor contra la temperatura entre 85°C y 115°C para ambas formas de azufre. No se necesitan los valores de la presión de vapor, pero deberá mostrarse claramente la dependencia de la temperatura y la relación de las dos curvas. Márquese claramente cada curva e indíquense las curvas correspondientes a la presión de vapor en el equilibrio.

11. El punto de ebullición del mercurio es 360°C. Determínese la presión de vapor a 25°C.

12. Usense las Ecs. 1 y 2 para demostrar que la energía promedio se puede escribir en la forma

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

13. Para un oscilador armónico $\varepsilon_i = i(h\nu_0)$ donde i es un entero, ν_0 es la frecuencia de la vibración, y h es la constante de Planck. (Hemos ignorado el punto cero de energía.) La sustitución de este valor por ε_i en la ecuación dada en el problema 12 y la evaluación de la suma proporciona:

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu_0}{e^{h\nu_0/kT} - 1}$$

Conocemos que la contribución de la capacidad calorífica a altas temperaturas para un grado de libertad vibracional es R por *mol* o k por molécula; esto significa que a altas temperaturas $\bar{\varepsilon}$ se aproxima a kT. Demuéstrese que esto ocurre usando la expresión de arriba para evaluar ε/kT para:

Resp. (a) $\bar{\varepsilon}/kT = 0.58$; *(b)* $\bar{\varepsilon}/kT = 0.91$; *(c)* $\bar{\varepsilon}/kT = 0.95$; *(d)* $\bar{\varepsilon}/kT = 0.98$.

14. Usese la Ec. 2 para calcular n_i/n_0 cuando *(a)* $T = 0$; *(b)* $kT = 0.01\varepsilon_1$; *(c)* $kT = \varepsilon_1$; *(d)* $kT = 10\varepsilon_1$; *(e)* $T = \infty$.

15. El calor de vaporización del agua es de unas 10 kcal por *mol*. Use la Ec. 2 para calcular el número de moléculas en un mol de agua a 373°K que tienen suficiente energía para vaporizarse. Para este propósito suponga que $n_0 \approx 6 \times 10^{23}$. *Resp.* $\sim 10^{18}$ moléculas.

10

Soluciones (disoluciones)

Si añadimos una pequeña cantidad de cloruro de sodio sólido al agua pura, se disuelve formando una solución. La solución resultante, aunque similar en apariencia al agua, tiene una presión de vapor diferente, distintos puntos de fusión y ebullición; de hecho, todas sus propiedades físicas son diferentes a las del agua pura. Si seguimos añadiendo sal, finalmente llegamos a un punto en que no se disuelve más sal y el cloruro de sodio que no se disuelve permanece en equilibrio con la solución. La cantidad de sal que en este punto hay en un litro de solución se denomina *solubilidad* del cloruro de sodio; generalmente, la solubilidad varía con la temperatura. ¿Qué le pasa al cloruro de sodio cuando se disuelve? ¿Por qué sólo se disuelve una cantidad limitada? ¿Qué le sucede al agua cuando se disuelve algo en ella? Estas son preguntas importantes no sólo en sí mismas, sino porque muchas reacciones que estudiaremos más adelante se efectúan en solución. En este capítulo damos, al menos, respuestas parciales a estas preguntas. Sin embargo, primero debemos establecer una cuidadosa distinción entre soluciones verdaderas y mezclas físicas, a las que, a menudo, se parecen superficialmente las soluciones.

DISOLUCIONES Y MEZCLAS

Mezclas físicas. Realicemos un experimento imaginario en el que pulvericemos y mezclemos la sal común de cocina (NaCl) con arena purificada (SiO_2) fundámosla y enfriémosla, para obtener un material que parezca el mismo en todas sus partes. A simple vista, no podemos separar partículas de arena y partículas de cloruro de sodio; de aquí que podríamos pensar que ésta es una disolución sólida. Pero, en realidad, este material no es una disolución verdadera, es una mezcla física.

Si volvemos a examinar esta mezcla de cloruro de sodio y arena bajo un microscopio que amplifique a unas diez mil veces, vemos un material como el de la fig. 1. En esta escala *macroscópica* podemos diferenciar entre partículas de cloruro de sodio puro. Así, en una escala macroscópica, esta mezcla física es heterogénea, es decir, no es la misma en todas sus partes. En el lugar indicado por X, es arena pura; en el lugar indicado por Y es cloruro de sodio puro.

Ahora, amplifiquemos esta mezcla diez millones de veces. Llamaremos a ésta, escala *microscópica;* este aspecto de la mezcla se muestra en la parte inferior de la fig. 1. Una vez más, vemos regiones definidas de (SiO_2) puro y regiones definidas de NaCl puro. Así, ésta y todas las demás mezclas físicas son heterogéneos, tanto en una escala macroscópica como microscópica.

Disoluciones químicas. Si trituramos cobre junto con plata, fundimos la mezcla pulverizada y la enfriamos, obtenemos un material sólido, que aparenta ser uniforme en la misma manera que la mezcla de cloruro de sodio y arena. Pero este material cobre-plata, es una disolución verdadera, una mezcla molecular. Podemos ver esto si miramos la disolución cobre plata tanto en la escala macroscópica como en la microscópica. Sobre la escala macroscópica (fig. 2), este material es totalmente homogéneo. Sólo en la escala microscópica, en donde "vemos" átomos individuales, esta disolución sólida es heterogénea. Así, la diferencia entre disoluciones y mezclas físicas estriba en que una disolución verdadera es homogénea en una escala macroscópica ($\times 10^4$) y heterogénea en una escala microscópica ($\times 10^7$), mientras que una mezcla física es heterogénea en ambas escalas.

Hemos considerado sólo mezclas *sólidas* y disoluciones *sólidas,* pero también se conocen mezclas *líquidas* y disoluciones *líquidas.* Por ejemplo, si se baten juntos benceno y agua en una batidora para huevos, resulta un líquido gris oscuro, de apariencia homogénea. Si examinamos este líquido a las amplificaciones de 10^4 y 10^7, encontramos que es heterogénea en ambas escalas y está formado por glóbulos de benceno puro mezclados con glóbulos de agua pura. Por otra parte, el agua y el alcohol etílico también forman una mezcla de aspecto homogéneo. Esta mezcla es homogénea a la amplificación de 10^4 y heterogénea a una amplificación de 10^7.

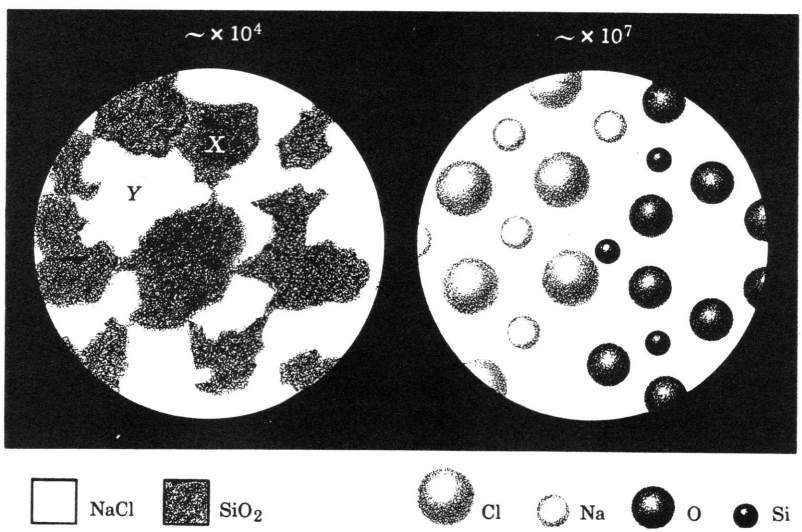


Fig. 1. Mezcla física.

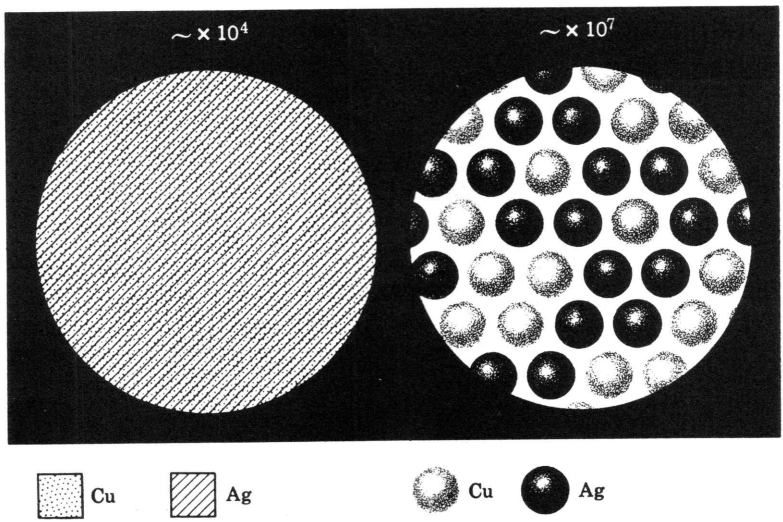


Fig. 2. Solución.

En términos de nuestro criterio inicial, el benceno-agua es una mezcla física, pero el alcohol etílico-agua es una disolución verdadera. Las mezclas de los gases siempre forman una solución verdadera.

Las mezclas de diferentes estados físicos, es decir, gas-sólido, gas-líquido y líquido-sólido, pueden ser disoluciones verdaderas, sólo si el material resultante está totalmente en el mismo estado físico. Así, en nuestro criterio, la niebla, una mezcla de gotitas de agua líquida y aire, es una mezcla física, mientras que el aire húmedo, el aire que contiene grandes cantidades de agua gaseosa, es una disolución verdadera.

Coloides. En ocasiones el comportamiento es intermedio entre las mezclas físicas y las disoluciones. Si intentamos disolver un lingote de oro en agua para formar una disolución verdadera, no tendremos éxito. Por otra parte, podemos triturar el oro hasta un polvo muy fino y formar una suspensión de oro en el agua. Si ésta es una mezcla física, pronto se sedimenta el oro. Por otra parte, si realizamos una trituración muy completa hasta que las partículas individuales de oro contengan sólo unos 100 átomos, entonces la mezcla es heterogénea en una escala que está entre la macroscópica y la microscópica. Esta suspensión puede persistir por años. En efecto, no tenemos átomos de oro disueltos, sino relativamente grandes moléculas de oro en el agua. Estas mezclas son conocidas como *coloides o disoluciones coloidales.*

PROCESO DE DISOLUCION

Hay tres tipos de disoluciones químicas: disoluciones sólidas, disoluciones líquidas y disoluciones gaseosas. Todas ellas pueden describirse por generalización de

los modelos que hemos usado anteriormente. Como el modelo para gases es el que más se aproxima a la realidad física, consideremos primero las disoluciones gaseosas.

Disoluciones gaseosas. Supongamos que la caja de la fig. 3 contiene dos gases diferentes A y B, a la misma presión, pero separados por una división. Para generalizar, supongamos que el volumen de la izquierda, V_L, no es igual al volumen de la derecha V_R. ¿Qué sucede cuando quitamos la división?

De acuerdo con el modelo del gas ideal, los gases de una mezcla son totalmente independientes. En otras palabras, A se comporta en la presencia de B de igual manera que si estuviera en ausencia de B. Debido a esto, concluimos que A se expansiona a partir de V_R, y llena toda la caja tal como si V_L estuviera inicialmente al vacío. Cuando esto ha ocurrido,

$$\frac{N_L^A}{V_L} = \frac{N_R^A}{V_R}$$

significa que la concentración se vuelve uniforme. Un proceso semejante ocurre para las moléculas de B.

Podemos llegar a la misma conclusión si consideramos un equilibrio dinámico en el que el número de moléculas de gas tipo A que pasa de la derecha a la izquierda está equilibrado por un flujo igual que va de la izquierda a la derecha (este tratamiento se explicó en el capítulo anterior en la pág. 247). De este modo la tendencia de las moléculas de gas para mezclarse está de acuerdo con el modelo cinético. Pero también lo está con el modelo estadístico, en el que los gases se mezclan, debido a que es más probable una mezcla que una existencia separada. Para un gas ideal, siempre se efectúa la disolución, pero, debido a que no existen fuerzas intermoleculares, el cambio de energía durante la mezcla es cero; esto se produce porque el factor de probabilidad saca cada tipo de gas del lugar que ocupa dentro de toda la caja.

Solubilidad de gases en líquidos o sólidos. La comprensión de la disolución de un gas en un líquido o en un sólido es más complicada que la de la disolución

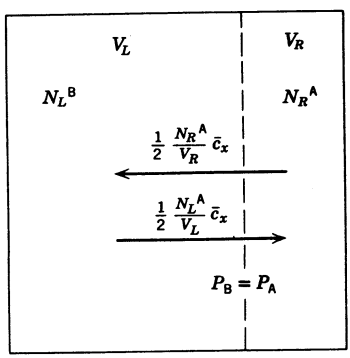


Fig. 3. Modelo de la disolución gaseosa.

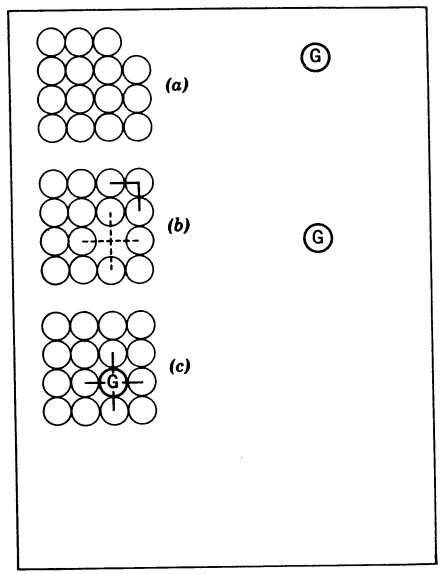


Fig. 4. Proceso de disolución gas en cristal. *(a)* separación del gas Ⓖ y el cristal ○; *(b)* preparación para la disolución; *(c)* disolución. Las líneas indican "enlaces" formados en cada etapa del proceso.

de un gas en otro gas, debido a que en el análisis debe incluirse un factor de energía. Para simplificar, consideremos que un líquido o un sólido es una distribución regular de átomos. Para el sólido esto es cierto, pero para el líquido sólo es parcialmente. A pesar de ellos, esta suposición no conduce a errores considerables. El proceso de la disolución se muestra esquemáticamente en la fig. 4.

La fig. 5 muestra el modelo sencillo que usaremos para explicar el proceso de disolución. A la izquierda está el gas en equilibrio con el líquido de la derecha. Para simplificar, supongamos que la presión de vapor del líquido es despreciable. La energía de las moléculas de gas difiere en las dos regiones en la cantidad de ΔE_s^g; en la fig. 4 se muestra la energía de vaporización que corresponde al cambio neto de energía en el rompimiento y la formación de las ligaduras. El número de moléculas de gas que golpean la superficie líquida por segundo y se disuelven debe ser igual al número de moléculas de *gas* que dejan la superficie y se evaporan. De las moléculas de gas que *empiezan* a dejar el líquido, sólo aquéllas con una energía superior a ΔE_s^g rompen los enlaces gas-líquido; todas las demás rebotan como se indica en la fig. 5. La condición para el equilibrio es

$$\frac{n_g}{V_g} = \frac{n_g^d}{V_l^*} e^{-\Delta E_s^g/RT}$$

V_l^* es el volumen libre total del líquido, y n_g y n_g^d son los moles de gas en V_g y las disueltas en el líquido, respectivamente.

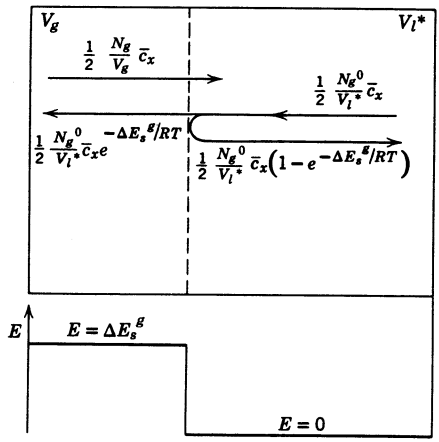


Fig. 5. Modelo para disolución de gas-líquido.

Ya vimos anteriormente que con un mol de cualquier líquido está asociado un volumen libre definido v_f; por lo que para un líquido que contiene n_g^d moles de gas disuelto y n_l moles de líquido, podemos escribir

$$V_l^* = v_f(n_l + n_g^d)$$

Si sustituimos en las condiciones de equilibrio y expresamos n_g/V_g como P/RT, *obtenemos*

$$\frac{P}{RT} = \frac{n_g^d}{v_f(n_l + n_g^d)} e^{-\Delta H_s^g/RT}$$

$$P = \left(\frac{n_g^d}{n_l + n_g^d}\right)\left(\frac{RT}{v_f} e^{-\Delta H_s^g/RT}\right)$$

Aquí hemos efectuado el cambio usual de la energía de vaporización, ΔE_s^g, para vaporización de calor, ΔH_s^g. $n_g^d/(n_l + n_g^d)$ es la fracción de moles de gas disuelto en el líquido; esta *fracción molar* se representa por el símbolo X_g.

Para una determinada disolusión líquido-gas, la segunda cantidad a la derecha del signo de igualdad es una constante $1/k_H$ a una temperatura dada; de aquí que, podemos escribir

$$P = X_g\left(\frac{1}{k_H}\right) \quad \text{ó} \quad X_g = k_H P$$

Si sólo se disuelve una pequeña cantidad de gas,

$$X_g \equiv \frac{n_g^d}{n_l + n_g^d} \approx \frac{n_g^d}{n_l}$$

TABLA 1. Constantes de la ley de Henry en el agua a 20°C

Gas	$k_H\left(\frac{\text{moles gas}}{\text{mol líquid.1 atm}}\right)$
N_2	1.24×10^{-5}
O_2	2.50×10^{-5}
H_2	1.46×10^{-5}
CO	1.87×10^{-5}

Por tanto, bajo estas condiciones, la cantidad de gas que se disuelve en un mol de líquido a temperatura constante, es directamente proporcional a la presión. Esto se conoce como la *ley de Henry*. La tabla 1 ofrece una lista de las constantes de la ley de Henry para varios gases disueltos en el agua.

Solubilidad de sólidos en líquidos. Con la ayuda de las ecuaciones anteriores, la comprensión de la solubilidad de sólidos en líquidos se vuelve muy sencilla. Imaginemos una caja con tres divisiones, que contienen un líquido en el compartimiento del lado derecho, un gas en el centro y un sólido a la izquierda (fig. 6). La presión del gas P_g, es la que corresponde a la presión de vapor de sólido g. Podemos considerar la disolución del sólido g en el líquido l como resultado de la vaporización de g, seguida de la disolución del gas en el líquido.

La presión del gas en equilibrio con el sólido g está dada por

$$P_g = \frac{RT}{v_f^s} e^{-\Delta H_s^\circ/RT}$$

(véase pág. 258) en donde v^s_f es el volumen libre por mol de sólido y ΔH^o_s es el calor de sublimación, el calor necesario para cambiar un sólido hasta gas a 1 atm. En el equilibrio, esto es igual a la presión en el equilibrio del gas disuelto en el líquido; de aquí que P_g esté también dado por la ecuación

$$P_g = X_g \frac{RT}{v_f} e^{-\Delta H_s^g/RT}$$

en donde los símbolos diferentes se aplican a la disolución y ΔH^g_s es el calor de disolución del gas.

Si igualamos estas dos ecuaciones y las transportamos, obtenemos:

$$X_g = \frac{v_f}{v_f^s} e^{-(\Delta H_s^\circ - \Delta H_s^g)/RT}$$

ó

$$X_g = \frac{v_f}{v_f^s} e^{-\Delta H_s^s/RT}$$

La cantidad $\Delta H_s^0 - \Delta H_s^g$ es el cambio de entalpia cuando se disuelve un mol de sólido en el líquido. Por conveniencia, damos a esto el símbolo ΔH_s^s.

La última ecuación es muy semejante a la ecuación para la presión de vapor. Sin embargo, el factor preexponencial v_f/v_f^s, no es el mismo para todas las disoluciones, ya que v_f^s varía de sólido a sólido. Por lo tanto, si ΔH_s^s es positivo, la cantidad de sólido que se disuelve X_g, aumenta con la temperatura en forma semejante a la presión de vapor de un líquido puro. A diferencia del proceso de vaporización, sin embargo, ΔH_s^s puede ser tanto positiva, como negativa. Si es negativa, la solubilidad disminuye con la temperatura. En la mayoría de los casos, ΔH_s^s es positiva y pequeña; de aquí que ordinariamente, la solubilidad aumente con la temperatura, pero el cambio relativo de la solubilidad con la temperatura es considerablemente menor que el cambio relativo de la presión de vapor con la temperatura.

PRESION DE VAPOR DE LAS DISOLUCIONES

Presión de vapor del soluto. La presión de un soluto gaseoso en equilibrio con el soluto disuelto es proporcional a la fracción molar del soluto en disolución.† Esta relación derivada en la sección anterior, se conoce como ley de Henry y se cumple sólo para disoluciones ideales. De acuerdo con esta ley, una gráfica de la presión de vapor del soluto, P_B, contra la fracción molar, proporciona la línea recta indicada en la fig. 7.

Presión de vapor del disolvente. Trasponiendo las ecuaciones ya derivadas, se obtiene una expresión semejante para la presión de vapor del disolvente. La ecuación para la presión de vapor de un líquido puro es

$$P_0 = \frac{RT}{v_f} e^{-\Delta H_v^s/RT}$$

Si el líquido no es puro, sino que contiene n_g, moles de g disuelto y n_l moles de

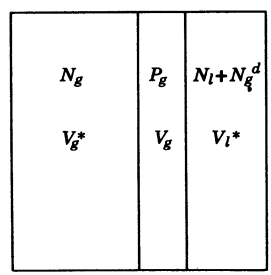


Fig. 6. Modelo para el proceso de disolución.

† Llamaremos disolvente al componente principal de una disolución y soluto al otro componente.

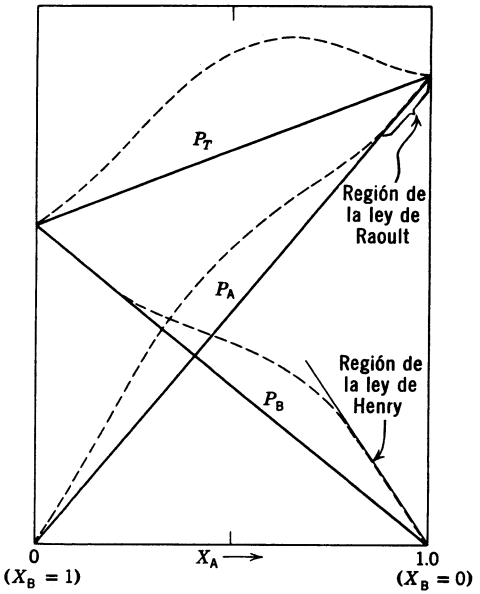


Fig. 7. Diagrama de presión de vapor.

líquido, el volumen libre total resulta ser $(n_l + n_g)v_f$ en vez de $n_l v_f$. Por lo tanto, el volumen libre por mol de l resulta ser

$$\frac{n_l + n_g}{n_l} v_f$$

y, para una disolución, la ecuación precedente se transforma en

$$P = \left(\frac{n_l}{n_l + n_g}\right)\left(\frac{RT}{v_f} e^{-\Delta H_v^\circ / RT}\right)$$

o, puesto que el segundo factor es P_0,

$$P = X_l P_0$$

en donde X_l es la fracción molar del disolvente, P es la presión de vapor del disolvente en disolución y P_0 es la presión de vapor del disolvente puro.†

Por lo tanto, la presión de vapor del disolvente en una disolución es la presión de vapor del disolvente puro multiplicado por la fracción molar del disolvente. Esto se conoce como ley de Raoult y es válida sólo para disoluciones ideales. En la fig. 7 hemos indicado una curva de la presión de vapor del disolvente P_A, contra la fracción molar. De acuerdo con la ley de Roult, esta *curva* es una lína recta.

Si tanto el disolvente como el soluto tienen una presión de vapor apreciable, la presión del vapor total es la suma de las presiones de vapor del disolvente y el

† Con esta relación se deducen las propiedades de los seudogases en disolución. Cuando aumentamos el volumen de un gas por expansión, la presión desciende. Cuando aumentamos el volumen libre del disolvente, formando una disolución, la presión de vapor desciende. En ambos casos, las presiones son inversamente proporcionales al volumen.

soluto. Esta consecuencia de la ley de Dalton proporciona la tercera línea, P_T, para la presión total.

Las disoluciones reales rara vez obedecen la ley de Raoult y la de Henry en *todo* el intervalo de concentración. Esto no es inesperado, ya que estas leyes se basan en un modelo ideal. Por ejemplo, la ley de Raoult requiere que el ΔH de la disolución sea 0. Esto rara vez ocurre, y el comportamiento para una disolución real puede ser como el indicado con líneas punteadas en la fig. 7. Sin embargo, las idealizaciones van mejorando a medida que la disolución se va diluyendo más. Como está indicado en la fig. 7, aun las disoluciones reales obedecen la ley de Henry y la ley de Raoult cuando están suficientemente diluidas, es decir, cuando X_A está cerca de 1.

UNIDADES DE CONCENTRACION

Antes de comenzar el estudio de las propiedades de las disoluciones es útil definir las formas estándar, para especificar concentraciones. Con este propósito, usaremos la notación siguiente:

$$\begin{array}{cccc} n_a & W_a & d_a & M_a \\ n_b & W_b & d_b & M_b \\ V & W & d & \end{array}$$

El símbolo n se refiere al número de moles; W a los pesos; d a las densidades, y M a los pesos moleculares. Los subíndices a y b indican el disolvente y el soluto, respectivamente. Cuando no hay subíndices, como en el caso de V, W y d, estos símbolos se aplican a toda la disolución. A menos que se especifique otra cosa, siempre nos referiremos al volumen en centímetros cúbicos.

Las fracciones molares se introdujeron anteriormente estando definidas por las ecuaciones

$$\frac{n_a}{n_a + n_b} \equiv X_a \qquad \frac{n_b}{n_a + n_b} \equiv X_b \qquad \textit{todas las soluciones}$$

síguese, por supuesto, que: $X_a + X_b = 1$.

Para disoluciones *muy* diluidas, n_b, el número de moles de material disuelto (también designado como el número de moles de soluto), es muy pequeño, comparado con n_a, el número de moles del disolvente. Así, como una aproximación *sólo* válida para disoluciones diluidas, escribimos

$$\frac{n_b}{n_a} \approx X_b \qquad X_a \approx 1 \qquad \textit{solución diluida}$$

Otra unidad de concentración útil es la molaridad, usualmente indicada por M, estando definida por la ecuación,

$$M = \text{molar.} \quad \equiv \frac{n_b 1000}{V} \equiv \frac{\text{moles}}{\text{litros sol'n}} \quad \textit{todas las soluciones}$$

Para disoluciones diluidas la molaridad también se reduce a una forma más simple. El volumen total de una disolución diluida es aproximadamente el del disolvente; por lo tanto, podemos escribir, para disoluciones *diluidas*,

$$V \approx \frac{W_a}{d_a} \approx \frac{n_a M_a}{d_a}$$

y, consecuentemente,

$$M \approx \frac{1000 n_b d_a}{n_a M_a} \approx 1000 X_b \frac{d_a}{M_a} \qquad \textit{solución diluida}$$

La tercera unidad de concentración útil es la molalidad, o *molalidad gravimétrica*, indicada usualmente por m_w, que está definida por la ecuación

$$m_w = \text{molal.} \quad = \frac{1000 n_b}{W_a} = \frac{\text{moles}}{\text{kg disolv}} \quad \textit{todas las soluciones}$$

La molalidad difiere de la molaridad en dos aspectos. La molaridad está definida sobre la base del *volumen de la disolución*, es decir, el disolvente y soluto combinados, mientras que la molalidad está definida sobre la base del *peso del disolvente*.

La molalidad se simplifica en las disoluciones *diluidas* en donde n_a es mucho más grande que n_b. Bajo estas condiciones,

$$m_w = \frac{1000 n_b}{M_a n_a} \approx \frac{1000 X_b}{M_a} \qquad \textit{soluciones diluidas}$$

Consideremos algunos problemas ilustrativos en los que calcularemos fracciones molares, molaridad y molalidad.

Problema de ejemplo 1: Una muestra de una disolución contiene 21 g de CH_3OH y 32 g de H_2O. ¿Cuál es la fracción molar de CH_3OH en la disolución?

La fracción molar está definida por el número de moles del soluto y el disolvente; por lo que calcularemos primero el número de moles de cada uno que están presentes en la disolución; encontrando

$$21 \text{ g } CH_3OH \times \frac{1 \text{ mol de } CH_3OH}{32 \text{ g } CH_3OH} = 0.66 \text{ moles}$$

y

$$32 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} = 1.8 \text{ moles}$$

Está presente un total de 2.5 moles; de éstos, la fracción de moles de CH_3OH es:

$$\frac{0.66}{2.5} = 0.26$$

Problema de ejemplo 2: A 17 g de CCl_4 se añadió suficiente éter para elevar hasta 500 cc el volumen total de la disolución. ¿Cuál es la molaridad de la disolución?

Hay 17 g de CCl_4/500 cc de éter. Como el peso molecular del CCl_4 es 154 podemos calcular el número de moles en 500 cc de disolución como sigue:

$$\frac{17 \text{ g } CCl_4}{500 \text{ cc disoln.}} \times \frac{1 \text{ mol } CCl_4}{154 \text{ g } CCl_4} = \frac{0.11 \text{ moles de } CCl_4}{500 \text{ cc de disoln.}}$$

Sin embargo, la molaridad es el número de moles de CCl_4 en 1 litro de disolución. Por lo tanto,

$$\frac{0.11 \text{ moles de } CCl_4}{500 \text{ cc de disoln.}} \times \frac{1\,000 \text{ cc de disoln.}}{1 \text{ litro de disoln.}} = \frac{0.22 \text{ moles } CCl_4}{1 \text{ litro de disoln.}} \equiv 2.22M$$

Problema de ejemplo 3: Se agregaron 45 g de C_3H_7OH, alcohol *n*-propílico, a 132 g de H_2O. ¿Cuál es la *molaridad gravimétrica* de la disolución?

En esta disolución, tenemos

$$\frac{45 \text{ g } C_3H_7OH}{132 \text{ g } H_2O \text{ (disolvente)}}$$

A partir del peso molecular de C_3H_7OH (60), podemos determinar el números de moles de alcohol *n*-propílico en esta cantidad de agua; para determinar la molalidad, sin embargo, necesitamos el número de moles de alcohol *n*-propílico en 1 kg de agua. En notación de unidades, resulta que

$$\frac{45 \text{ g } C_3H_7OH}{132 \text{ g } H_2O} = \frac{1 \text{ mol } C_3H_7OH}{60 \text{ g } C_3H_7OH} \times \frac{1000 \text{ g } H_2O}{\text{kg } H_2O} = \frac{5.7 \text{ moles de } C_3H_7OH}{\text{kg } H_2O \text{ (disolvente)}}$$

pero

$$\frac{5.7 \text{ moles } C_3H_7OH}{\text{kg (disolvente)}} \equiv 5.7\, m_w$$

Problema de ejemplo 4: Una disolución contiene 28.1% en peso de alcohol etílico (C_2H_5OH). La densidad de esta disolución es 0.960 g/cc. *(a)* ¿Cuál es la fracción molar? *(b)* ¿Cuál es la molaridad? *(c)* ¿Cuál es el peso de la molaridad?

(a) A partir de la información dada, sabemos que, en 100.0 g de disolución, tenemos 28.1 g de alcohol etílico y 71.9 g de agua. Si usamos el peso molecular del alcohol etílico y del agua, podemos fácilmente convertir estos pesos en el número de moles en 100 g de disolución, a saber:

$$28.1 \text{ g } C_2H_5OH \times \frac{1 \text{ mol de } C_2H_5OH}{46.0 \text{ g } C_2H_5OH} = 0.610 \text{ mol } C_2H_5OH$$

$$71.9 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.0 \text{ g } H_2O} = 3.98 \text{ moles } H_2O$$

Así tenemos un total de 4.59 moles y la fracción molar de alcohol etílico es

$$X_a = \frac{0.610}{4.59} = 0.133$$

La fracción molar del agua es 1 — 0.133 ó 0.867.

(b) En la parte *(a)*, encontramos que se disuelven 0.610 moles de alcohol etílico en suficiente agua para hacer 100 g de disolución. Podemos expresar esto como

$$\frac{0.610 \text{ moles } C_2H_5OH}{100 \text{ g de disoln.}}$$

Como conocemos el peso de 1 cc de disolución, es decir, la densidad, podemos calcular el número de moles en 1 cc de disolución.

$$\frac{0.610 \text{ moles } C_2H_5OH}{100 \text{ g disoln.}} \times \frac{0.960 \text{ g disoln.}}{\text{cc disoln.}} = \frac{0.00586 \text{ moles } C_2H_5OH}{\text{cc disoln.}}$$

Molaridad es el número de moles en 1 litro de disolución, de aquí que

$$\frac{0.00586 \text{ mol}}{\text{cc disoln.}} \times \frac{1\,000 \text{ cc disoln.}}{1 \text{ litro disoln.}} = \frac{5.86 \text{ moles } C_2H_5OH}{1 \text{ litro disoln.}} \equiv 5.86M$$

(c) En la parte *(a)*, encontramos que hay 0.610 moles de alcohol etílico disueltos en 71.9 g de disolvente; por lo que fácilmente podemos calcular el número de moles de alcohol etílico en 1 kg de disolvente. Así:

$$\frac{0.610 \text{ moles } C_2H_5OH}{71.9 \text{ g disolvente}} \times \frac{1\,000 \text{ g disolvente}}{1 \text{ kg disolvente}} = \frac{8.48 \text{ moles}}{\text{kg disolvente}} \equiv 8.48m_w$$

PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LAS DISOLUCIONES

Muchas de las propiedades de las disoluciones dependen de la concentración del soluto más que de la naturaleza química del mismo. Estas propiedades son llamadas propiedades *coligativas*. Al estudiarlas, supondremos que estamos tratando con una *disolución ideal;* que el *soluto no es volátil;* que el *soluto es insoluble en el disolvente sólido.*

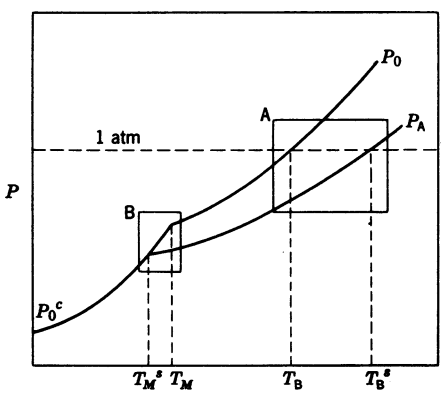


Fig. 8. Gráfica de la presión del vapor para el disolvente.

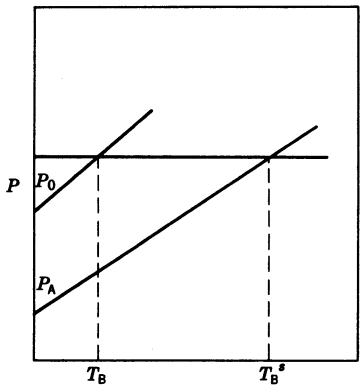


Fig. 9. Presión de vapor en el punto de ebullición.

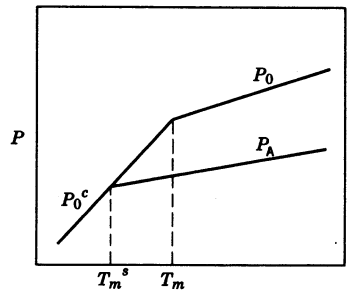


Fig. 10. Presión de vapor en el punto de fusión.

La presión de vapor del disolvente. La fig. 8, es un diagrama de presión de vapor para el disolvente como una función de la temperatura. P_0 es la presión de vapor del disolvente puro; P_A es la presión del disolvente que está encima de la disolución. Deberán observarse dos cosas. Primero, cómo la presión de vapor del disolvente puro, la temperatura a la cual la presión de vapor es 1 atm, es decir, el punto de ebullición normal, siempre es más elevado para la disolución. Por lo tanto, siempre que añadimos al disolvente un soluto no volátil, aumenta el punto de ebullición. Si congelamos la disolución, la presión de vapor del disolvente se hace igual a la presión de vapor del disolvente sólido a una temperatura inferior al punto de fusión normal del disolvente puro.† Por lo tanto, siempre que disolvemos un soluto en un disolvente, disminuye el punto de congelación. En esta sección vamos a tratar cuantitativamente estos fenómenos. En las figs. 9 y 10, están muy amplificadas las dos regiones de la curva de presión de vapor que se encuentran en la vecindad del punto de fusión y del punto de ebullición.

Elevación del punto de ebullición. En la región limitada mostrada en la fig. 9, podemos aproximar las curvas de presión de vapor contra la temperatura mediante líneas rectas. Las ecuaciones de estas líneas rectas son

$$P_0 = \gamma(T - T_b) + 1 \text{ atm}$$

En donde γ es la pendiente. Ya que $P_A = X_a P_0$,

$$P_A = X_a\gamma(T - T_b) + X_a = (1 - X_b)\ \gamma(T - T_b) + (1 - X_b)$$

† El punto de fusión *normal* es la temperatura a la cual el líquido y el sólido coexisten a la presión de 1 atm en presencia del aire. El efecto de la presión del aire en la presión de vapor es muy pequeño; sin embargo, para una rigurosa exactitud en lo que sigue, supondremos que las figs. 8, 9 y 10 se refieren a la presión de vapor en presencia del aire.

En estas ecuaciones γ es la pendiente efectiva de P_0 cerca del punto de ebullición normal. T_b y $X_a(X_b)$ es la fracción molar del disolvente (soluto) en la disolución. Como se especificó cuando la temperatura es T_b, el punto de ebullición normal, la presión de vapor del disolvente puro es 1 atm.

En el punto de ebullición normal de la *disolución*, T_b^s, la presión de vapor disolvente, P_A, debe ser igual a 1 atm; de aquí que escribamos para la disolución:

$$P_A = 1 = \gamma\,\Delta T - \gamma X_b\,\Delta T + 1 - X_b$$

en donde:

$$\Delta T = (T_b^s - T_b)$$

es la elevación del punto de ebullición. Esta ecuación puede trasponerse para dar

$$\gamma\,\Delta T - \gamma X_b \Delta T = X_b$$

Cuando X_b es muy pequeña, como lo será en las disoluciones diluidas, ΔT también es pequeña. Así, para disoluciones diluidas, el primer término del primer miembro es una cantidad pequeña, pero el segundo término es una cantidad aún más pequeña, ya que es el producto de dos cantidades pequeñas; consecuentemente, despreciamos el segundo término con respecto al primero. Esto proporciona

$$\Delta T = \frac{X_b}{\gamma}$$

Para disoluciones diluidas (pág. 275),

$$X_b \approx \frac{M_a}{1000}\, m_w$$

De aquí que podamos volver a escribir esto en la forma

$$\Delta T = \frac{M_a}{1000\gamma}\, m_w = C_e\, m_w$$

Así, para disoluciones diluidas, la elevación del punto de ebullición es proporcional a la molaridad gravimétrica del soluto.

TABLA 2. Constantes de elevación del punto de ebullición y depresión del punto de congelación

Sustancia	C_e	C_d
Agua	0.51	— 1.86
Alcohol etílico	1.22	—
Eter etílico	2.02	—
Tetracloruro de carbono	5.03	—
Benceno	2.53	— 4.90
Hexano	2.75	—
Ciclohexano	2.79	—
Fenol	3.56	— 4.7
Cloroformo	3.63	— 7.3

Un aspecto importante de esta ecuación es que C_e está determinada sólo por el disolvente; por lo que ΔT es la misma para una disolución uno molar independientemente del soluto. En la tabla 2 tenemos una lista de los valores de c_e para varios disolventes.

Depresión del punto de congelación. Al estudiar la depresión del punto de congelación, de nuevo se considera la aproximación de que, en la región mostrada en la fig. 10, todas estas curvas de presión de vapor contra la temperatura son líneas rectas. Las ecuaciones para estas líneas rectas son

$$\text{Disolvente líquido puro} \qquad P_0 = \beta(T - T_m) + P_M$$

$$\text{Disolvente sólido puro} \qquad P_0^c = \alpha(T - T_m) + P_M$$

lo que sigue a la ley de Raoult

$$\text{Disolvente de disolución} \qquad P_A = X_a P_0 = X_A \beta(T - T_m) + X_a P_M$$

T_m es el punto de fusión normal del disolvente puro, y P_M es la presión de vapor del sólido puro (o líquido puro) a T_m. Como en el caso anterior, volvemos a decir, que en la ecuación anterior en términos de fracción molar del soluto X_b, es decir,

$$P_A = (1 - X_b)\beta(T - T_m) + (1 - X_b)P_M$$

En T_m^s el punto de fusión de la disolución, la presión de vapor disolvente cristalino y puro, P_0^c es igual a P_A, la presión del vapor del disolvente; de aquí que

$$\alpha\,\Delta T + P_M = \beta\,\Delta T - X_b\beta\,\Delta T + P_M - X_b P_M$$

en donde

$$\Delta T = T_m^s - T_m$$

es la depresión en el punto de congelación. Siempre que X_b sea muy pequeña, es decir, que la disolución sea diluida, el segundo término del lado derecho de la ecuación anterior implica el producto de dos cantidades muy pequeñas y puede despreciarse. Entonces, la ecuación se traspone hasta

$$\Delta T = \left(\frac{P_M}{\beta - \alpha}\right) X_b \approx \left(\frac{P_M}{\beta - \alpha}\right) \frac{M_A}{1000}\, m_w \equiv C_d m_w$$

Nuevamente hemos usado la expresión que relaciona X_b con m_w, la que sólo es válida para soluciones diluidas (pág. 275). Esta ecuación muestra que C_d depende sólo de las propiedades del disolvente puro; para una concentración dada de soluto de cualquier clase, la depresión del punto de fusión es la misma. En la tabla 2, hemos enlistado los valores de C_d para varios disolventes.

Presión osmótica. Es difícil formular en forma sencilla un modelo físico de la presión osmótica de una disolución. En vista de esto, consideremos primero la presión osmótica de disoluciones gaseosas.

La fig. 11 muestra un aparato experimental que contiene dos gases, A y B en el lado derecho de una caja y sólo un gas, A, en el lado izquierdo. La caja está dividida por una partición que sólo es permeable a moléculas, A; las moléculas A pasan libremente a través de esta división, pero las moléculas B no pasan. Supongamos que al iniciar el experimento la presión total es la misma en estos compartimientos. Entonces, debido a que la presión parcial de A en el lado derecho es menor que en el lado izquierdo, hay un flujo neto de moléculas A de izquierda a derecha. Este flujo continúa hasta que la presión parcial de A es la misma en cualquier lado de la partición y se alcanza el equilibrio. Para este equilibrio podemos escribir

$$P_{\mathrm{A}}^{L} = P_{\mathrm{A}}^{R} = X_a P_{\mathrm{B+A}}^{R} = (1 - X_b) P_{\mathrm{B+A}}^{R}$$

en donde los exponentes se refieren a las cajas, los índices a los gases y X_a es la fracción molar de A en el lado derecho. Bajo estas condiciones, hay una diferencia en la presión total en ambos lados de la división semipermeable. Esta diferencia de presión, π, es llamada presión osmótica, y está dada por la ecuación

$$\pi = P_{\mathrm{A+B}}^{\mathrm{R}} - P_{\mathrm{A}}^{L}$$

Si sustituimos $X_a P_{\mathrm{B+A}}^{R}$ por P_{A}^{L}, es evidente que $\pi = X_b P_{\mathrm{B+A}}^{R}$. Con la ayuda de la ley del gas ideal, esto se convierte en

$$\pi = X_b \left(\frac{n_a + n_b}{V^R} \right) RT = MRT$$

en donde M es la molaridad de B.

Se puede ejecutar un experimento semejante con disoluciones líquidas. Supongamos que llenamos el matraz I con agua y el matraz II con una disolución de azúcar en agua. Entonces unimos los dos matraces con una membrana permeable

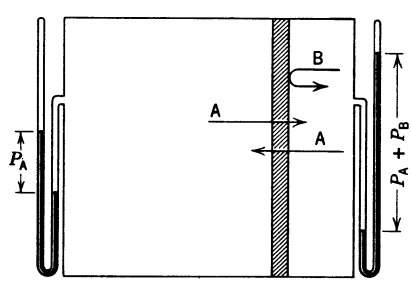


Fig. 11. Aparato para medir la presión atmosférica.

únicamente al agua. Si de cuando en cuando examinamos los matraces, encontramos que el agua fluye del matraz I al matraz II en relación con el matraz I. Cuando ya no hay más flujo, se ha alcanzado el equilibrio, y la diferencia de presión es la que se calcula a partir de la ecuación derivada para los gases.

La ecuación para la presión osmótica proporciona un medio para determinar pesos moleculares tal como lo proporciona la ley del gas ideal. Además, como aun las soluciones diluidas son concentradas en comparación con gases diluidos, la presión osmótica desarrollada por soluciones diluidas es generalmente bastante grande y fácilmente medible.

Aunque la expresión para la presión osmótica de una disolución líquida es idéntica a la de una disolución gaseosa, la naturaleza de la presión osmótica es un poco diferente. Imagínese que la fig. 11 representa agua líquida (A) y una disolución de azúcar (B) en agua (A), las cuales están separadas por una membrana permeable únicamente al vapor de agua. La presión de vapor del agua pura que está a la izquierda es mayor que la que está sobre la disolución, de aquí que el agua fluya de la izquierda a la derecha y, consecuentemente, se produzca un aumento en la presión dentro del compartimiento del lado derecho. Esto continuaría indefinidamente si la presión de vapor no dependiera de la presión total. Si sobre una disolución ejercemos *gran* presión, habrá compresión, se reduce el volumen libre, aumenta la presión sobre la disolución, y aumenta la presión de vapor. La presión necesaria para igualar la presión de vapor de la disolución con la del disolvente puro es la presión osmótica, π.

Problema de ejemplo 5: En este problema, vamos a efectuar cálculos que involucran las propiedades coligativas estudiadas en los párrafos precedentes. Para demostrar claramente la interrelación de estas propiedades, emplearemos una disolución aislada. La constante molal de elevación del punto de ebullición del agua es 0.51°C. La constante molal de depresión del punto de congelación es −1.86°C. Una disolución anticongelante que contiene glicerina, $C_3M_8O_3$ (peso molecular = 92.1 g/mol) se diluye en agua hasta que la disolución resultante contiene 40% en peso de glicerina. Si esta disolución es ideal:

(a) ¿Cuál es la presión de vapor de agua sobre la disolución a 35°C? A esta temperatura, la presión de vapor del agua pura es 42.2 mm.

(b) ¿Cuál es el punto de congelación de esta disolución?

(c) ¿Cuál es el punto de ebullición de esta disolución?

(d) ¿Cuál es la presión osmótica de esta disolución a 35°C, si la densidad es 1.099 g/cc?

(a) Esta parte implica la aplicación directa de la ley de Raoult. El primer paso es calcular la fracción molar del disolvente. Cada 100 g de disolución contienen 40 g de glicerina y 60 g de agua; de aquí que, en una muestra de 100 g de disolución, tenemos

$$40 \text{ g } C_3H_8O_3 \frac{1 \text{ mol } C_3H_8O_3}{92.1 \text{ g } C_3H_8O_3} = 0.43 \text{ mol } C_3H_8O_3$$

$$60 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} = 3.3(3) \text{ moles } H_2O$$

$$\text{total} = 3.76 \text{ moles}$$

La fracción molar de agua es 3.33/3.76 = 0.89 y, a partir de la ley de Raoult, la presión de vapor de agua en contacto con esta disolución es

$$P_{H_2O} = 0.89\ (42.2\ \text{mm}) = 38\ \text{mm}$$

(b) El primer paso en el cálculo de la depresión del punto de congelación es expresar la concentración en molalidad. A partir de la parte *(a)*, sabemos que hay 0.43 moles de glicerina en cada 60 g de agua, y podemos convertir esto a molalidad como sigue:

$$\frac{0.43\ \text{mol}\ C_3H_8O_3}{60\ \text{g}\ H_2O} \times \frac{1\,000\ \text{g}\ H_2O}{1\ \text{kg}\ H_2O} = \frac{7.2\ \text{moles}\ C_3H_8O_3}{1\ \text{kg}\ H_2O} \equiv 7.2\ m_w$$

El punto de congelación del agua es disminuido en 1.86°C para una disolución uno molal; de aquí que, para esta disolución, la depresión en el punto de congelación sea:

$$7.2\ m_w \times \frac{-1.86°\text{C dep.}}{1\ m_w} = -13.4°\text{C dep.}$$

Como el punto de congelación normal del agua pura es 0°, el punto de congelación de esta disolución es −13.4°C.

(c) El cálculo de la elevación del punto de ebullición es semejante al cálculo anterior. Así, escribimos,

$$\frac{0.51°\text{C elev.}}{1\ m_w} \times 7.2\ m_w = 3.7°\text{C elev.}$$

Como el punto de ebullición del agua pura es 100°C, el punto de ebullición de esta disolución es 103.7°C.

(d) La fórmula para la presión osmótica es idéntica en forma a la ley del gas ideal. Por lo tanto, exceptuando el paso inicial, el procedimiento de este cálculo será similar a aquél que encontramos en el capítulo 8. Antes que nada, debemos conocer el número de moles de soluto en un determinado volumen de disolución. Podemos calcular esto de la siguiente manera:

$$\frac{0.43\ \text{mol}\ C_3H_8O_3}{100\ \text{g disolución}} \times \frac{1.099\ \text{g disolución}}{1\ \text{cc disolución}} = \frac{0.0047\ \text{mol}}{\text{cc disolución}}$$

Para 0.0047 moles de gas a TPE, el volumen ocupado será

$$0.0047\ \text{mol} \times \frac{22{,}413\ \text{cc TPE}}{1\ \text{mol}} = 105\ \text{cc TPE}$$

El volumen a 35°C puede calcularse como sigue:

$$105\ \text{cc} \times \frac{308}{273} = 118\ \text{cc}$$

Entonces, éste sería el volumen que 0.0047 moles de gas ocuparían a 1 atm. La presión osmótica, π, debe ser tal que este volumen se reduzca a 1 cc. De aquí que podamos escribir

$$118 \times \frac{1}{\pi} = 1$$

y $\pi = 118$ atm.

Problema de ejemplo 6: A menudo se utilizan las propiedades coligativas de las disoluciones para la determinación de pesos moleculares. Supóngase que tenemos 5 g de x disueltos en 100 g de agua, y el punto de congelación de la disolución es $-0.46°C$. ¿Cuál debe ser el valor de M_X, el peso molecular de X?

Claramente, la molalidad está dada por

$$\frac{1 \text{ mol X}}{M_X \text{ g X}} \times \frac{5 \text{ g} \times 1}{100 \text{ g } H_2O} \times \frac{1\,000 \text{ g } H_2O}{\text{kg } H_2O} = \frac{50}{M_X} m_w$$

La depresión del punto de congelación es 0.46°C; de aquí que

$$\left(\frac{50}{M_X}\right) m_w \times \frac{-1.86°C}{m_w} = -0.46°$$

y

$$M_X = 2.0 \times 10^2$$

DISOCIACION EN DISOLUCION

En nuestro examen hemos supuesto que la formación de una disolución no destruye la integridad molecular del disolvente y el soluto. En otras palabras, hemos supuesto que, cuando se disuelve el alcohol metílico en agua, las moléculas individuales de CH_3OH y H_2O tienen casi la misma forma que en el alcohol metílico puro y en el agua pura. Esto es lo que en realidad sucede en muchas disoluciones. Pero, si el soluto es un compuesto iónico o los enlaces en la molécula de soluto son preponderantemente iónicos, es posible que la disolución en un disolvente polar, tal como el agua, rompa los enlaces iónicos y proporcione una disociación del soluto en iones. Las propiedades de una disolución en la cual se produce disociación son radicalmente diferentes de las de una disolución en la cual no hay disociación. En esta sección ventilaremos estas diferencias junto con los factores que conducen a la disociación.

Conductividad de las disoluciones. Una corriente eléctrica es un flujo de cargas elementales, de la misma forma que una corriente de agua es un flujo de moléculas de agua. La fig. 12*a* muestra un circuito cerrado en el que se bombea agua a lo largo de un tubo en el sentido de las manecillas del reloj; no se crean ni se destruyen moléculas de agua, sino que se las empuja alrededor del circuito. Hemos incluido en la línea la turbina T. Las revoluciones por minuto de la turbina, proporcionan una medida de la corriente. Si hay una sección del circuito, v. gr., A, que no contienen moléculas de agua y, por lo tanto, no puede conducirlas, no existe corriente, y la turbina no gira.

La fig. 12*b* en un análogo eléctrico de la fig. 12*a*. La batería funciona como una bomba, y empuja electrones dentro del alambre metálico, el cual contiene electrones casi libres, a lo largo de la lámpara L y de regreso a la bomba eléctrica, la batería. Durante la operación, no se crean ni se destruyen cargas, sino que se las

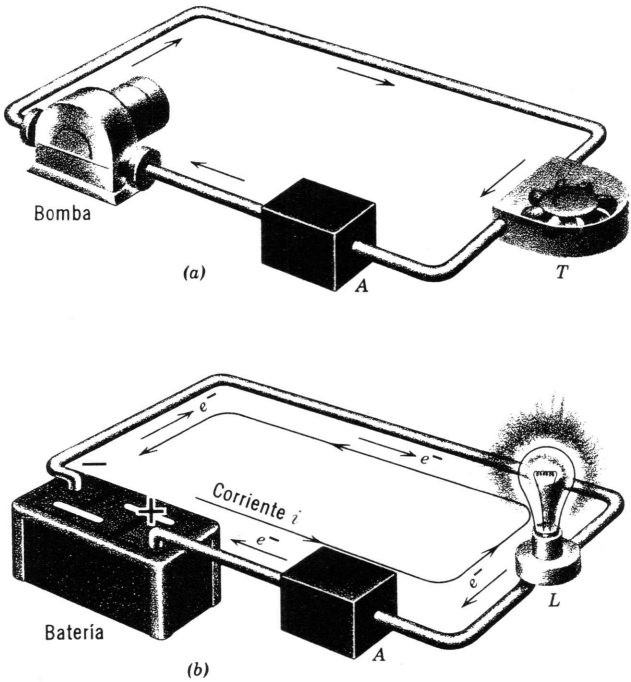


Fig. 12. Corrientes.

empuja alrededor del circuito. El brillo de la lámpara proporciona una medida de la corriente. (Nótese que la corriente convencional i es contraria al flujo de los electrones.) Si hay una sección del circuito, v. gr., A, que no los contiene y, por lo tanto, no puede conducir cargas, no existe corriente y la lámpara no se encenderá.

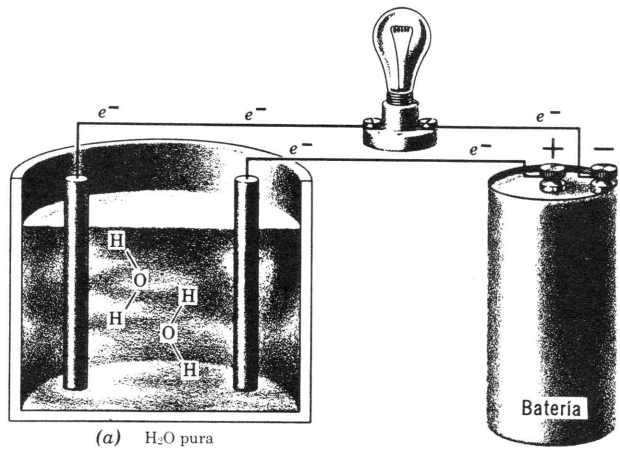
Ahora supongamos que realizamos los experimentos que se muestran en la fig. 13. En estos experimentos, la parte A de la fig. 12*b* que se forma por inmersión de los dos alambres es una serie de líquidos. En la fig. 13*a* el líquido es agua pura. En las figs. 13*b*, 13*c* y 13*d*, los líquidos son disoluciones del CH_3OH, $HgCl_2$ y NaCl en agua en concentraciones iguales. El agua pura no contiene cargas † y no conducirá electrones; de aquí que la lámpara de la fig. 13*a* no se enciende. Con este experimento veremos que, si la lámpara se enciende con algunas de las disoluciones, el flujo de la corriente se debe al soluto más que al agua. Para la disolución del CH_3OH la lámpara no se enciende; para la disolución de $HgCl_2$ la lámpara se enciende débilmente; y, para la disolución de NaCl la lámpara se enciende brillantemente. Así, concluimos que la disolución CH_3OH no contiene iones y es un no con-

† Posteriormente veremos que el agua contiene algunos iones H^+ y OH^-. En el agua pura hay aproximadamente un ión por 10^8 moléculas de agua. Esto no es suficiente para conducir una corriente apreciable.

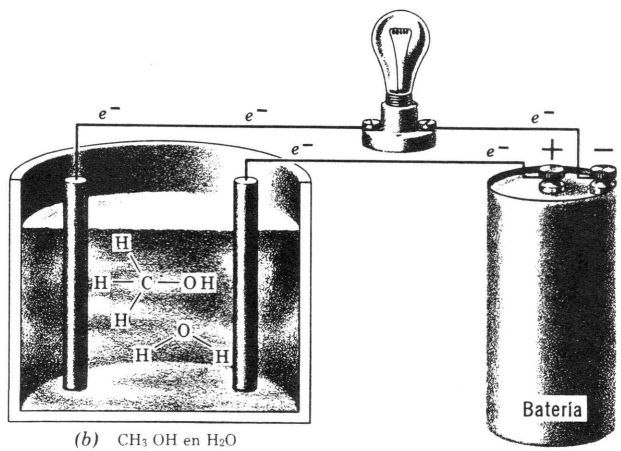
ductor; el $HgCl_2$ se disocia parcialmente para formar iones y conducir electricidad; En otras palabras, cuando hay disociación, la disolución completa el circuito con la conducción de la corriente iónica en la disolución que se ilustra en las figuras 13*c* y 13*d*.

Las disoluciones que se disocian y conducen electricidad son llamados *electrólitos*. Sobre esta base consideramos al CH_3OH como un no electrólito, ya que su disolución no conduce electricidad; nos referimos al $HgCl_2$ como un electrólito débil, pues su disolución escasamente conduce la electricidad y nos referimos al NaCl como un electrólito fuerte, por ser su disolución un buen conductor.

Los iones formados por un electrólito en disolución generalmente no presentan dudas. Por ejemplo, tanto en el NaCl como en el $HgCl_2$ los átomos de cloro son los



(a) H_2O pura



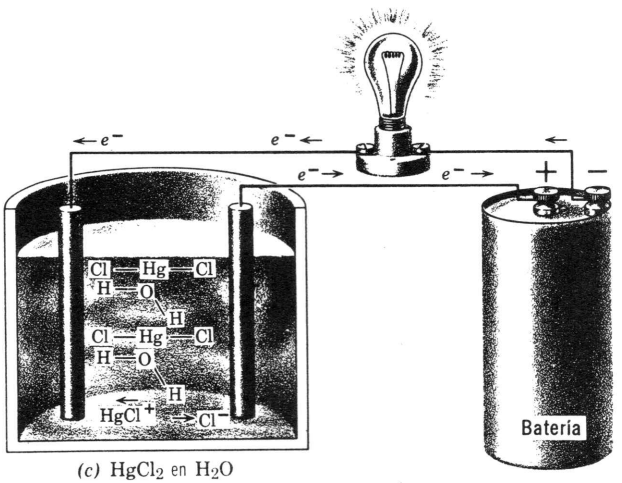
(b) CH_3OH en H_2O

Fig. 13. Conductividad de las disoluciones.

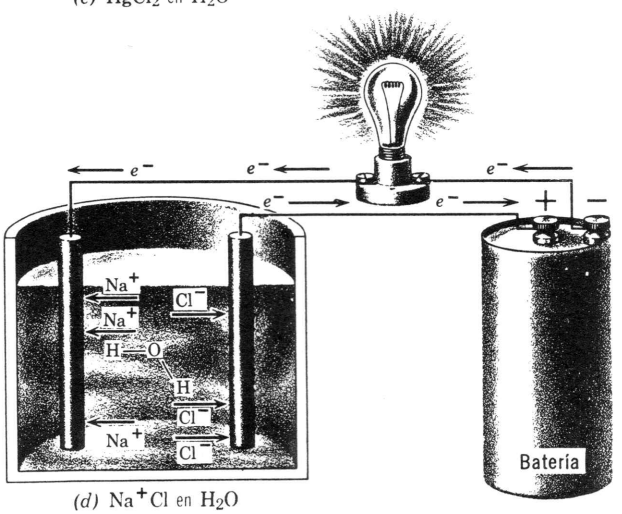
más electronegativos; de aquí que el átomo de cloro tienda a retener un electrón extra y formar el anión Cl^-, mientras que el sodio y el mercurio forman cationes. Para los hidróxidos, como el NaOH y H_2SO_4, la ruptura generalmente ocurre en el enlace más iónico. Así encontramos que estos dos compuestos se disocian como sigue:

$$Na—OH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

$$H—O—\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{S}}—O—H \rightarrow H^+ + \left(O—\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{S}}—O—H\right)^-$$



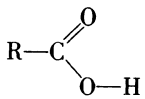
(c) $HgCl_2$ en H_2O



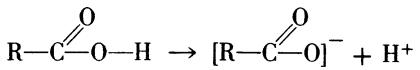
(d) Na^+Cl en H_2O

Siempre que se disuelven sólidos con estructuras iónicas cristalinas, ordinariamente se disocian para formar electrólitos. Los sólidos en los que la diferencia de electronegatividad del catión y el anión es mayor de 2.00 usualmente forman electrólitos fuertes. Si un compuesto forma un cristal molecular, el compuesto es ordinariamente un no electrólito. Las excepciones se dan con más frecuencia en los compuestos que contienen hidrógeno y pueden formar el catión H^+. En dichos compuestos se aumenta la tendencia a la disociación. Así, aunque el HCl forma un cristal molecular, se disocia para formar iones en el agua.

La mayoría de los compuestos orgánicos forman cristales moleculares; de aquí que, si se disuelven en el agua, no se disocien. Los ácidos orgánicos, que tienen la fórmula general.



Se disocian ligeramente en el agua como sigue:



Los ácidos orgánicos usualmente son electrólitos débiles.

En la tabla 3, hemos dado algunos electrólitos *fuertes, débiles y no electrólitos* típicos. En general, hay una graduación regular en comportamiento. Para simplificar, consideraremos arbitrariamente que: si están disociadas la mitad o más de las moléculas disueltas, el compuesto es un electrólito fuerte; si se disocia más de una de cada diez mil, pero menos de la mitad de las moléculas disueltas, es un electrólito débil; si se disocia menos de una de cada diez mil de las moléculas disueltas, en un no electrólito. Obsérvese que la división está basada sobre la fracción de las moléculas *disueltas* que se disocian; de aquí que sea posible que una sal poco soluble como el $BaSO_4$ sea un electrólito fuerte y una sal muy soluble como el $HgCl_2$ sea un electrólito débil, aunque una disolución saturada de ambos contiene cantidades comparables de iones.

Ecuaciones iónicas. Las ecuaciones químicas representan, lo más exactamente posible, los cambios que ocurren en una reacción química. Si hemos de ser consecuentes con este ideal, la existencia de electrólitos fuertes y débiles nos obliga a repasar el método para escribir ecuaciones químicas para las reacciones que ocurren en disolución. Por ejemplo, la siguiente reacción se efectúa rápidamente cuando se mezclan disoluciones de $AgNO_3$ y KCl.

$$AgNO_3 + KCl \rightarrow \underline{AgCl} + KNO_3$$

(Una raya debajo de una fórmula en una reacción en disolución indica un compuesto insoluble.) Sin embargo, de acuerdo con la tabla 3, esta ecuación se presta

TABLA 3. Tipos de disoluciones formadas por varios compuestos

Compuestos	Tipo de cristal [a]	Disoluciones
Halogenuros, hidróxidos y acetatos de los elementos del grupo I y grupo II	Iónico	Electrólitos fuertes
Nitratos, cloratos y sulfatos de los cationes M^{+1} y M^{+2}	Iónico	Electrólitos fuertes
$PbBr_2$, $PbCl_2$, $Pb(acetato)_2$, $HgCl_2$, $CuCl_2$	Iónico o molecular	Electrólitos débiles
HCl, HBr, HI	Molecular	Electrólitos fuertes
H_2SO_4, $HClO_4$, HNO_3	Molecular (enlace de H)	Electrólitos fuertes
$RC(=O)—OH$, H_2CO_3	Molecular	Electrólitos débiles
R—O—H (alcoholes), HCN otras moléculas orgánicas	Molecular	No electrólitos

[a] Como no todas las estructuras de cristal de cada grupo son conocidas, presentamos las más comunes en cada grupo.

a equivocaciones; el $AgNO_3$, el KCl y el KNO_3 son electrólitos fuertes y existen principalmente como iones en disolución. Por lo tanto, está más cerca de la verdad el escribir

$$Ag^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^- \rightarrow \underline{AgCl} + K^+ + NO_3^-$$

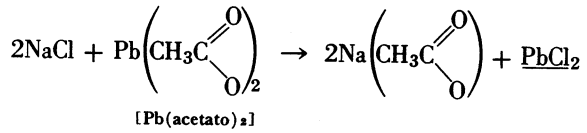
Esto se conoce como una ecuación iónica. Hasta ahora es redundante que K^+ y NO_3^- se encuentren en la disolución antes y después de la reacción. El cambio esencial puede representarse por

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow \underline{AgCl}$$

Este tipo de ecuación es llamado una *ecuación iónica esencial.*

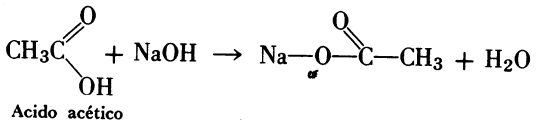
Las ecuaciones iónicas esenciales son más informativas que otras ecuaciones químicas. La ecuación anterior indica que, en cualquier disolución que contenga iones cloruro y iones plata, se formará cloruro de plata sólido. La fuente de ion cloruro puede ser cualquier electrólito fuerte que se disocia para formar C^-, v. gr., NaCl, KCl, RbCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ HCl; la fuente del ion plata puede ser $AgNO_3$, Ag_2SO_4, $AgClO_4$, etc. Todas estas posibilidades están consideradas en una sola ecuación iónica esencial; se necesitarían veintiuna ecuaciones moleculares para representarlas.

En las ecuaciones iónicas esenciales, los electrólitos débiles y los no electrólitos, se siguen representando por fórmulas moleculares. Por ejemplo, las ecuaciones iónicas esenciales para las reacciones



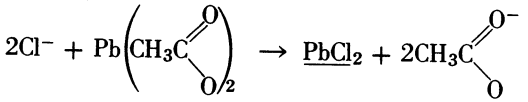
[Pb(acetato)$_2$]

y

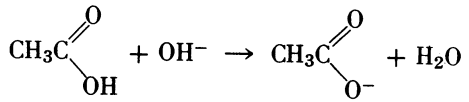


Acido acético

son



y



Hidratación. Se puede considerar que la disolución de un electrólito fuerte tal como el NaCl en pasos consecutivos

$$NaCl\ (cristal) + (agua) \rightarrow NaCl\ (aq.)$$

$$NaCl\ (aq.) \rightarrow Na^+\ (aq.) + Cl^-\ (aq.)$$

en donde el símbolo (aq.) indica que la especie química está rodeada por moléculas de agua. Cuando el cristal de NaCl se disuelve en agua, la ruptura para tener iones separados se completa y requerirá sólo 1 kcal de energía por cada mol de NaCl disuelto en una gran cantidad de agua. Por otra parte, cuando el cristal de NaCl se separa en sus iones constituyentes en ausencia de agua, es decir, en el *vacío,* se requieren aproximadamente 180 kcal de energía; por lo tanto, en el vapor el NaCl tiene una fuerte tendencia a formar moléculas en lugar de iones. Además, en una extensa variedad de disolventes orgánicos, el NaCl disuelto forma moléculas de NaCl en lugar de iones disociados. Así, parece que hay alguna propiedad del agua que provoca la disociación en iones. En la forma más simple, la disociación de una molécula de NaCl implica la separación de dos cargas opuestas. Como hay una fuerza de atracción culómbica entre estas dos cargas, deberá reali-

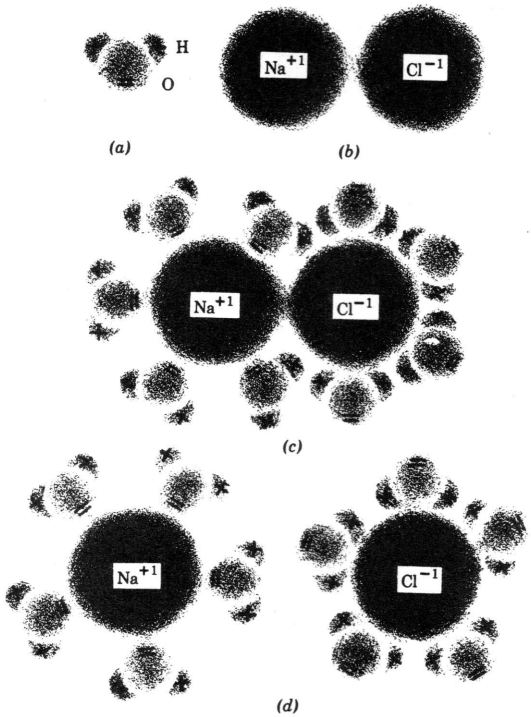


Fig. 14. Iones hidratados.

zarse un trabajo y proporcionarse energía para separar las cargas. La fórmula general para esta fuerza culómbica F es

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{Kr^2}$$

en donde Q_1 y Q_2 son las dos cargas, r es la distancia entre las cargas y K es llamada la *constante dieléctrica* (ver pág. 120) de los alrededores de las cargas. Para el vacío, $K = 1$. En la pág. 99 calculamos la energía requerida para separar una molécula NaCl en iones Na^+ y Cl^- en el vacío y encontramos que era cerca de 115 kcal/mol ($\sim$5 ev/molécula). Sin embargo, el agua está formada por moléculas polares orientadas por el enlace de hidrógeno y como consecuencia, para el agua $K = 80$ at 20°C. Así, si calculamos la energía necesaria para separar dentro del agua una molécula de NaCl en sus iones componentes, encontramos que necesitamos un ochentavo de la energía necesaria en el vacío, o aproximadamente 1 kcal.

Desde el punto de vista molecular podemos imaginar que la disolución se efectúa por los pasos representados en la fig. 14. La fig. 14*a* es un dibujo esquemático de una molécula de agua en la que los signos + y − indican que la distribución

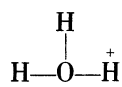
TABLA 4. Energía de hidratación de iones

Ion	Radio (Å)	Energía de hidratación (kcal)	Ion	Radio (Å)	Energía de hidratación (kcal)
H^+	—	263			
Li^+	0.68	125	Li^+	0.68	125
Na^+	0.95	100	Mg^{+2}	0.65	464
K^+	1.33	79	Sc^{+3}	0.81	947

electrónica resulta con exceso de carga positiva sobre los átomos de hidrógeno y un exceso de carga negativa en el átomo de oxígeno. La fig. 14*b* muestra una molécula iónica de NaCl en donde los dos átomos tienen una unidad de carga positiva y una unidad de carga negativa, respectivamente. Para separar estos iones en el vacío debemos trabajar contra la fuerza de atracción de las dos unidades de carga. Cuando esta molécula está en el agua, las fuerzas culómbicas favorecen el agrupamiento del tipo mostrado en la fig. 14*c*, en donde el extremo negativo (oxígeno) de la molécula del agua está más cercano al ion Na^+ y el extremo positivo (hidrógeno) de la molécula del agua está más cercano al ion cloruro. Esta distribución casi neutraliza la carga y reduce la fuerza de atracción a un ochentavo del valor que tiene al vacío.

La fig. 14*d* es una imagen esquemática de los iones separados en una disolución acuosa. Los iones no son verdaderamente libres, sino que llevan consigo una cubierta de moléculas de agua que dispersa la carga neta unitaria sobre un volumen mucho mayor y, por lo tanto, elimina considerablemente la atracción interiónica. A la formación de esta cubierta de moléculas de agua orientadas se la llama *hidratación*. Cuando ocurre la hidratación, un ion cargado se aproxima a la carga del extremo opuesto de la molécula de agua, de donde la hidratación es esencialmente una reunión de cargas opuestas. Por lo tanto, la energía de hidratación disminuye a medida que el tamaño del ion aumenta, suponiendo que el tamaño permanece constante. Los iones con la estructura de un gas raro se aproximan bastante al patrón, como se puede apreciar en los valores enlistados en la tabla 4. (Deberá enfatizarse que, tanto el concepto de energías de hidratación, como el de radio iónico son útiles, aunque ambos son inciertos y se basan en cálculos.)

La energía de hidratación del ion hidrógeno es enorme. Esto no es totalmente inesperado, ya que el ion H^+ es un núcleo desnudo, y puede aproximarse muy cerca de una molécula de agua. Actualmente creemos que un ion hidrógeno en disolución está unido sólo a una molécula de agua, para formar el *ion hidronio,*



pero, por simplicidad, nos referimos con frecuencia a los iones H^+ (aq.).

PROPIEDADES COLIGATIVAS DE DISOLUCIONES IONICAS

Electrólitos fuertes. Supongamos que preparamos dos disoluciones acuosas, una de ellas 0.01 molal de CH_3OH, y la otra 0.01 molal de NaCl † y determinamos el punto de congelación. Como la constante de depresión del punto de congelación es $-1.86°$ C para el agua, la primera disolución se congela a $-0.0186°$ C. Sin embargo, en la segunda disolución hay disociación. La disolución resultante es 0.01 molal en Na^+ y 0.01 molal en Cl^-. Si examinamos de nuevo las derivaciones que tratan con propiedades coligativas, encontramos que sólo es importante el número de especies de soluto; de aquí que la depresión del punto de congelación de NaCl 0.01 molal sea el de una disolución 0.02 molal, es decir, $-0.0372°$ C.

Se obtienen resultados semejantes con otros electrólitos totalmente disociados. Por ejemplo, si las disoluciones 0.01 molal de KCl, $CaCl_2$ y $Al_2(SO_4)_3$ estuvieran totalmente disociadas en la disolución, los puntos de congelación serían $-0.0372°$ C, $-0.0558°$ C y $0.0930°$ C, respectivamente. En otras palabras la concentración de iones para estas tres disoluciones son 0.02 molal, 0.03 molal y 0.05 molal, respectivamente. Esto puede verse fácilmente si escribimos las ecuaciones para la disolución de estos compuestos

$$KCl(s) \rightarrow K^+ (aq.) + Cl^- (aq.)$$
$$CaCl_2(s) \rightarrow Ca^{+2} (aq.) + 2Cl^- (aq.)$$
$$Al_2(SO_4)_3(s) \rightarrow 2Al^{+3} (aq.) + 3SO_4^{-2} (aq.)$$

Debera observarse que el efecto neto depende del número de iones formados, no de su carga. Por ejemplo, el 0.01 molal NaCl y el 0.01 molal $MgSO_4$ tienen idealmente el mismo punto de fusión, aunque el NaCl forma iones $+1$ y -1 y el $MgSO_4$ forma iones $+2$ y -2.

Lo que se ha dicho acerca de la depresión del punto de congelación se aplica, cambiando lo que proceda, a otras propiedades coligativas. Quiere decirse que los puntos de ebullición de KCl, $CaCl_2$ y $Al_2(SO_4)_3$ 0.01 molal son 100.0102°, 100.0153° y 100.0255, respectivamente. La concentración total de todas las especies de soluto, con carga o neutras, determina la elevación del punto de ebullición. En forma similar, el $Al_2(SO_4)_3$ 0.01 molal disminuirá la presión de vapor cinco veces más que el CH_3OH molal; y la presión osmótica del $Al_2(SO_4)_3$ 0.01

† La definición de molaridad y molalidad implica el concepto de un mol y una molécula. Para los compuestos iónicos no existen las moléculas como tales. Siempre que nos refiramos a un compuesto iónico con la terminología de mol-molécula, procederemos como si la fórmula representara una molécula, es decir, como si NaCl o $CaCl_2$ representara una molécula del compuesto. A menudo se destaca el hecho de que el concepto de un mol no se puede aplicar estrictamente a compuestos iónicos, denominando a 58.5 g de NaCl el peso de una *fórmula gramo* más que un peso molecular, y llamando a una disolución molar de NaCl una disolución *formal* o a una disolución uno molal de NaCl una disolución formal, gravimétrica.

La disociación origina dificultades. Para resolverlas usamos la siguiente convención: si especificamos la concentración como 0.1*M* de *AB* y *AB* se disocian, queremos decir que un litro de esta disolución contiene 0.1 de la fórmula gravimétrica de *AB* disuelta; no que la concentración de *AB* sin disociar sea 0.1*M*.

molal es cinco veces la del CH_3OH 0.01 molal. En todos los casos es el número total de especies de soluto lo que determina las propiedades coligativas.

Electrólitos débiles. A menudo las propiedades coligativas de una disolución iónica son útiles en la determinación del grado de disociación de una disolución iónica. Considérese, por ejemplo, una disolución 0.2 molal de MX_2. Para generalizar, supondremos que sólo se disocia una fracción de MX_2. Podemos representar esto por la ecuación

$$\begin{array}{ccccc} MX_2 & \leftrightharpoons & M^{+2} & + & 2X^- \\ 0.2 - y & & y & & 2y \end{array}$$

en donde y es el número de moles de MX_2 en 1 000 g de disolvente que se disocian. La molalidad de cada especie es $m_w(MX_2) = 0.2 - y$, $m_w(M^{+2}) = y$, $m_w(X^-) = 2y$; de aquí que la molalidad total de las especies del soluto es m_w (soluto) $= (0.2 - y) + (y) + (2y) = 0.2 + 2y$. Ahora podemos calcular la depresión del punto de congelación como sigue:

$$\Delta T = (0.2 + 2y) \times 1.86 = \left(\frac{0.2 + 2y}{0.2}\right)(0.2 \times 1.86) = (i) \times (0.2 \times 1.86)$$

El segundo factor en la última ecuación es la depresión del punto de congelación que habría *si* no existiera disociación; el primer factor es la relación entre la depresión del punto de congelación y la disociación *si* no hay disociación. Este primer factor proporciona una medida de la cantidad de disociación. Al *factor i* se le llama factor de *van't Hoff*, en honor del primer investigador que lo empleó. Este factor es 1 siempre que no haya disociación. Si se presenta la disociación y es completa, el factor i es igual a las moles de iones formados por mol del compuesto inicial.

En nuestro ejemplo específico, cuando $y = 0$ (no hay disociación), $i = 1$; cuando $y = 0.2$ (disociación total), $i = 3$, los moles de iones formados por mol de MX_2 presente. Para los valores de i entre 1 y 3, la disociación es incompleta. Por ejemplo, supongamos $i = 1.05$. Entonces podemos escribir

$$\left(\frac{0.2 + 2y}{0.2}\right) = 1.05$$

y si despejamos y encontramos que $y = 0.005$ ó $y/0.200 = 0.025$ es la fracción de moléculas MX_2 que se disocian. Esta fracción es llamada el *grado de disociación* y a menudo se representa por el símbolo α. Esta fracción fue la base de nuestra clasificación en la tabla 3. Sobre esta base, MX_2 es un electrólito débil.

El grado de disociación es un concepto simple, siempre y cuando supongamos que, o hay una disociación completa, o no hay disociación. Por ejemplo, el concepto es evidente para la sal $KHSO_4$, si suponemos que las especies posibles en disolución son las indicadas por la ecuación

$$KHSO_4 \rightarrow K^+ + H^+ + SO_4^{-2}$$

En el caso real, la disolución y la ionización del $KHSO_4$ se efectúan en dos pasos:

$$KHSO_4 \rightarrow K^+ + HSO_4^-$$
$$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{-2}$$

El primer paso está virtualmente completo; en el segundo se disocia aproximadamente el 10 por ciento del HSO_4^-; por lo el factor i determinado sería 2.10. Si suponemos una disociación en un paso, calculamos α de 0.55. En otras palabras, tal cálculo dice que las concentraciones de $K^+ + SO_4^{-2}$ en una disolución 1 molal son 0.55 para cada uno mientras que realmente son 1.00 y 0.10, respectivamente. Para MX_2 se cumplen hechos semejantes.

En la tabla 5 tenemos una lista de valores de i para varios electrólitos con el propósito de indicar el intervalo en que están los valores experimentales.

Desviación de lo ideal. En el examen previo supusimos que estábamos tratando con disoluciones ideales. El comportamiento ideal siempre se obtiene en disoluciones lo suficientemente diluidas, pero a concentraciones más elevadas se encuentran desviaciones de lo ideal. En efecto, el comportamiento ideal significa que cada especie de soluto se comporta independientemente, es decir, que el efecto por ion es independiente de la concentración. Así, idealmente, una disolución 0.500 molal de KCl disminuye el punto de congelación cien veces más que una disolución 0.005 molal, o, de otro modo i será independiente de la concentración.

En la práctica, rara vez es éste el caso; por ejemplo, como m_w cambia desde un valor bajo hasta 0.500, i cambia desde 2.00 hasta 1.80 KCl y desde 2.00 hasta 1.08 para el $MgSO_4$. Es decir, para disoluciones 0.500 molal, las desviaciones del ideal son considerables.

El origen del comportamiento no es ideal en la atracción residual entre iones de carga opuesta. Aunque, en gran parte, la carga iónica efectiva está neutralizada por la capa de hidratación, quedan efectos residuales. En soluciones diluidas los iones están, por término medio, bastante separados y las atracciones interiónicas no son lo suficientemente fuertes para producir una desviación considerable del ideal. En las disoluciones más concentradas, los iones están más cercanos y esta

TABLA 5. Factor de van't Hoff para varios compuestos

Compuestos	i
KCl	1.96[a]
Acido sulfúrico, $H_2(SO_4)$	1.47[b]
Acido fórmico, $H(CHO_2)$	1.014[b]
Acido acético, $H(CH_3CO_2)$	1.004[b]
Hidróxido de hidrazonio, N_2H_5OH	1.001[b]
Acido sulfhídrico, H_2S	1.00025[b]
Acido cianhídrico, HCN	1.00002[b]

[a] Para disoluciones $0.005m_w$. [b] Para disoluciones Pm_w.

atracción residual es considerable. Entonces las acciones de un catión están afectadas por los aniones cercanos. Cuanto más concentrada está la disolución, mayor es este efecto. Así, en una disolución concentrada, la independencia del catión está restringida; cuando centuplicamos la concentración, cada ion se hace efectivamente menos libre, y el factor de Van't Hoff i o la disociación *aparente* desciende a un valor inferior.

Las atracciones interiónicas afectan no sólo las propiedades coligativas sino también la conductividad. Considérese el aparato mostrado en la fig. 15. El prisma P está abierto en la parte superior. Los dos lados sombreados están hechos de metal; los otros tres lados están hechos de un no conductor tal como el vidrio. Los lados metálicos están unidos a una fuente de voltaje de corriente alterna que cambia de dirección, digamos 1 000 veces por segundo. La conductividad de una disolución que está dentro de P es directamente proporcional a la corriente medida por el medidor M.

Como se indica, agréguese a P una disolución de KCl $1m_w$ y mídase la conductividad. Después añádase suficiente agua para diluir la disolución hasta $0.5m_w$ y disminúyanse las concentraciones, y para cada concentración mídase la conductividad. Los resultados se muestran en la Fig. 16; a medida que aumenta la concentración, *una cantidad determinada de KCl* produce un efecto menor.

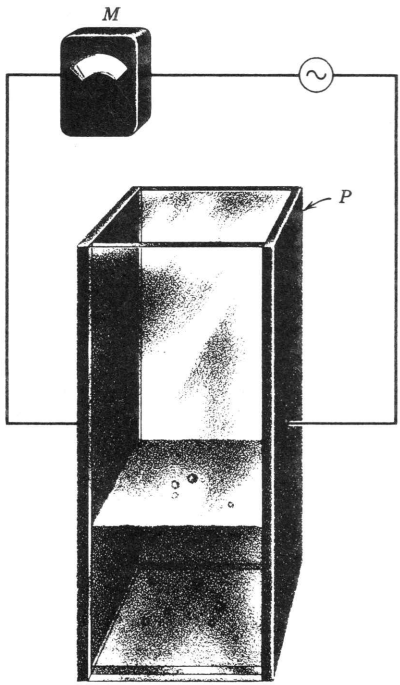


Fig. 15. Aparato para medir la conductividad.

Debye y Hückel han propuesto una teoría que explica estas observaciones. La toería supone que las sustancias como el NaCl y el $MgSO_4$ están totalmente disociadas, aun a las concentraciones más elevadas en donde i y la conductividad descienden hasta valores bajos. También sugiere que los cationes en disolución tienden a estar rodeados por aniones, y viceversa. Cuando la disolución se concentra, los aniones que rodean a los cationes están más cercanos y ejercen una influencia mayor. Después los cationes (y aniones) pierden su libertad. Cuando la disolución está conduciendo, los cationes y aniones se mueven en la dirección opuesta. La mutua atracción produce un "arrastre" mutuo de los iones. Cuando más juntos están los iones, es decir, más concentrada la disolución, mayor será el efecto de arrastre; de aquí que se espere que disminuya la conductividad (facilidad del movimiento iónico) al aumentar la concentración.

Como las desviaciones de lo ideal se originan por la atracción interiónica, estas

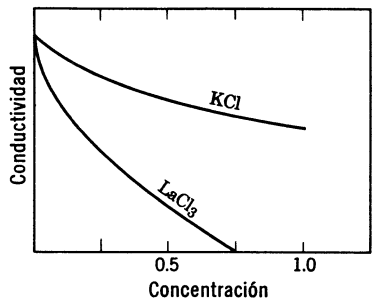


Fig. 16. Conductividad equivalente del KCl y $LaCl_3$ a varias concentraciones.

desviaciones son mayores para los iones más fuertemente cargados. Así, en la fig. 16, la variación de la conductividad con la concentración es mucho más grande para el $LaCl_3$ que para el KCl; de acuerdo con esto, encontramos que la variación de i con la concentración es más grande para el $MgSO_4$, que para el KCl.

PROBLEMAS

Supongamos que estas disoluciones siguen la ley de Raoult y están lo suficientemente diluidas para que se cumplan las aproximaciones que hicimos al derivar las ecuaciones para la depresión del punto de congelación, elevación del punto de ebullición y la presión osmótica.

1. Calcúlense la molaridad, la molalidad y la fracción mol de las siguientes disoluciones.

   (a) 10.0% $C_{14}H_{10}O_9$ en H_2O; densidad 1.0401 g/cc.
   (b) 86.0% H_2SO_4 en H_2O; densidad 1.7872 g/cc.
   (c) 26% $SnCl_4$ en H_2O; densidad 1.233 g/cc.
   (d) 66% $C_6H_8O_7$ en H_2O; densidad 1.3071 g/cc.
   (e) 30% NH_3 en H_2O; densidad 0.8920 g/cc.

   Resp. $X_{NH_3} = 0.31$, $m_w = 25$, $M = 16$.

2. El alcohol medicinal es una disolución acuosa de C_2H_5OH, que contiene, *en volumen*, la mitad de alcohol y la mitad de agua. Si esto corresponde a una disolución que tiene 44.29% de alcohol, en peso, ¿cuál es la densidad del alcohol etílico *puro?*
3. Calcule la molaridad, la molalidad y la fracción mol del alcohol de 100 grados (densidad 0.9344 g/cc; 42.49% C_2H_5OH de peso).
4. Calcule la presión osmótica del alcohol de 42.49%. Si se utiliza esta presión para soportar una columna vertical de agua, ¿qué altura deberá tener dicha columna? ($t = 25°$ C).
5. Para ver cuán efectivo es un anticongelante, calcule el punto de congelación del alcohol de 42.49%. *Resp.* $-30.5°$ C.
6. La presión de vapor de C_2H_5OH puro a la temperatura ambiente es 59 mm. Supongamos que para el alcohol de 42.49% se cumple la ley de Raoult (esto no sucede). La persona promedio inhala 250 cc a TPE de aire con 4 segundos. ¿Por cuánto tiempo debería una persona inhalar aire saturado con alcohol de 42.49% para acumular la misma cantidad de alcohol que hay en 30 cc de alcohol de 42.49%.
7. Una disolución de alcohol metílico es un anticongelante provisional. Calcule la concentración y peso por ciento de una mezcla anticongelante que no se congelará por encima de $-15°$ F. ¿Cuál sería la concentración de una disolución de glicerina que haga lo mismo?

8. Para determinar el peso molecular de un polímero se disolvió una muestra de 10 g en 100 g de agua. Se sospechaba que el polímero tenía un peso molecular cercano a 10^9. La disolución resultante tiene una densidad de 1.00 g/cc. Calcule la presión osmótica esperada y la depresión del punto de congelación. En el laboratorio, se pueden medir las temperaturas hasta 10^{-4}° C, y las presiones hasta 0.01 mm de Hg. ¿Cuál de las medidas anteriores sería la mejor para la determinación del peso molecular?

*** 9.** El aire ordinario contiene aproximadamente 21% de O_2 y 79% de N_2 sobre una base molar. Si se libera el aire disuelto en un vaso de precipitados que contiene agua saturada con aire atmosférico, ¿cuál sería su composición?; véase la tabla 1.

*** 10.** El punto de congelación del agua en equilibrio con su propio vapor es +0.0100°C. Calcule el punto de congelación del agua que tiene aire disuelto a la concentración correspondiente a la esperada para el agua expuesta al aire seco a 1 atm (véase tabla 1).

11. Un químico sintetiza un compuesto nuevo *X*. Se determinó su peso molecular disolviendo 1.3 g de *X* en 123 g de agua formando una disolución de densidad 1.02 g/cc. Si la presión osmótica es 143 mm de Hg a 25° C, ¿cuál es el peso molecular? *Resp.* 1.4×10^3 g/mol.

12. Un compuesto *Y* de peso molecular desconocido se disuelve en fenol. La disolución resultante contiene 10 g de *Y* en 100 g de fenol, y el punto de fusión resultante es 0.306° C más bajo que el del fenol puro. ¿Cuál es el peso molecular de *Y*? (ver tabla 2).

13. El agua pura a 35° C tiene una presión de vapor de 42.23 mm. Un químico disuelve 10 g de *Z* en 100 g de agua. La presión de vapor de la disolución resultante es 41.63 mm. ¿Cuál es el peso molecular de *Z*?

*** 14.** Un compuesto *A*, disuelto en un disolvente *B*, obedece a la ley de Henry. El compuesto *A* disuelto en un disolvente *C* es insoluble en *B*. Ahora efectuemos el experimento siguiente: Una disolución que contiene a *A* disuelto en *B* tiene la presión de vapor dada por la ley de Henry, $P_B^A = k_H^B X_B^A$. Esta disolución se mezcló con disolvente *C*, y algo de *A* se disuelve en *C*. La presión de vapor de *A* en equilibrio con *A* disuelto en *C* está dada por $P_C^A = K_H^C X_C^A$. Se separaron las dos disoluciones inmiscibles, y en cada una se determinó la concentración de *A*. Derívese una expresión para la relación

$$\frac{X_C^A}{X_B^A}$$

15. Al derivar una expresión para la depresión del punto de congelación, supusimos que el soluto no se disolvía en el disolvente sólido. ¿Por qué?

*** 16.** Supóngase que tanto el soluto como el disolvente fueran volátiles y que sus presiones de vapor quedaran expresadas por las fórmulas $P_A = X_A P_A^0$ y $P_B = X_B P_B^0$. ¿Qué relación debe satisfacerse entre X_A y P_a^0 y P_B^0 en el punto de ebullición de la disolución?

17. Calcule el punto de congelación, el punto de ebullición, la presión osmótica y la presión de vapor a 35° C de las disoluciones siguientes:

(*a*) 1.000*M* NaCl	densidad = 1.040 gm/cc
(*b*) 1.000*M* $CaCl_2$	densidad = 1.084 gm/cc
(*c*) 1.000*M* $Al_2(SO_4)_3$ (electrólito fuerte)	densidad = 1.31 gm/cc
(*d*) 1.000*M* $CH_3C(=O)OH$	densidad = 1.007 gm/cc

Supongamos que las disoluciones son ideales. La presión de vapor del agua pura a 35° C = 42.23 mm.

Resp. (*a*) $T_f = -3.80$° C; $T_b = 101.04$° C; $\pi = 50.6$ atm; presión de vapor = 40.8 mm.

18. Con la ayuda de la tabla 5, calcule la depresión en el punto de congelación de $1.00 m_w$ N_2H_5OH.

19. Con la ayuda de la tabla 5, calcule el porcentaje de disociación de lo siguiente:

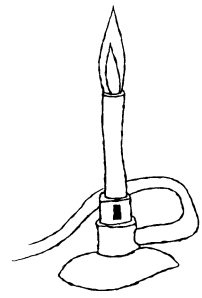
(a) $H(CHO_2)$ *(b)* $H(CH_3CO_2)$
(c) $N_2H_5(OH)$ *(d)* $H(CN)$ (los paréntesis indican los aniones).

20. Escriba las ecuaciones iónicas esenciales para las siguientes reacciones en disolución.

(*a*) $CaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow \underline{CaSO_4} + 2NaCl$
(*b*) $HCl + N_2H_5OH \rightarrow \underline{N_2H_5Cl} + H_2O$
(*c*) $Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$
(*d*) $CaCl_2 + Hg(NO_3)_2 \rightarrow HgCl_2 + Ca(NO_3)_2$
(*e*) $BaCl_2 + Hg_2(NO_3)_2 \rightarrow \underline{Hg_2Cl_2} + Ba(NO_3)_2$
(*f*) $H_2(CO_3) + BaCl_2 \rightarrow \underline{BaCO_3} + 2HCl$
(*g*) $CH_3OH + HI \rightarrow \overline{HOH + CH_3I}$
(*h*) $\underline{RaCO_3} + 2HNO_3 \rightarrow Ra(NO_3)_2 + H_2CO_3$

Resp. (*a*) $Ca^{+2} + SO_4^{-2} \rightarrow \underline{CaSO_4}$
(*g*) $CH_3OH + H^+ + \overline{I^-} \rightarrow HOH + CH_3I$

11



Primera ley de la termodinámica

INTRODUCCION

Campo de la termodinámica. En el estudio de enlace químico encontramos que se produce energía al formarse HCl a partir de sus átomos constituyentes y que se consume energía en la disociación del HCl. Al tratar del equilibrio vapor-líquido encontramos que se produce energía en la condensación del vapor, y que se consume energía en la vaporización del agua. En general, la energía participa en los cambios químicos o físicos. Consecuentemente, la cantidad de energía consumida o producida nos da una información adicional acerca del carácter del cambio químico o físico. El estudio de la energía que interviene en las reacciones químicas se denomina *termodinámica química.*†

Históricamente, la termodinámica estudió primero la conversión del calor en movimiento mecánico tal como cuando se usa vapor calentado para mover el pistón de una máquina de vapor. Sin embargo, con el tiempo, la termodinámica amplió su campo y ahora abarca la participación del trabajo y el calor en todos los tipos de cambio. Esta función queda demarcada por tres enunciados concisos llamados la primera, la segunda y la tercera leyes de la termodinámica. Como todas las leyes, éstas se basan en la experiencia y se justifican por el hecho de que sus consecuencias y los pronósticos basados en ellas, concuerdan con las observaciones. Con la ayuda de estas leyes, podemos especificar qué cambios físicos o químicos, pueden ocurrir, y cuáles no.

La termodinámica ocupa un lugar preponderante en la química. Por lo general, si existe una diferencia entre la teoría y el experimento, el error se atribuye a la teoría. Pero estamos tan seguros de la termodinámica que, si existe un conflicto entre la teoría y el resultado experimental, inmediatamente nos preguntamos acerca de la validez del experimento. Y es que las leyes de la termodinámica son la parte más segura de la química.

† No consideraremos las transformaciones nucleares en las que hay aparente conversión de masa en energía.

La formulación matemática de las leyes de la termodinámica es extraordinariamente simple y precisa; pero para apreciar completamente esto, debemos comprender claramente el significado de calor, trabajo y cambio. Así que nuestro punto de partida en el estudio de la termodinámica es un nuevo examen de términos con los que estamos ya familiarizados.

CONCEPTOS BASICOS DE LA TERMODINAMICA

El sistema termodinámico. *Un sistema termodinámico es una cantidad limitada de materia que se selecciona para su investigación.* Todo sistema tiene varias propiedades físicas y con cada una de éstas asociamos un número, cuyo valor depende de la condición del sistema. Cantidades tales como densidad, resistencia eléctrica por centímetro cúbico, y conductividad térmica se califican como propiedades físicas.

El estado termodinámico. Para considerar el cambio debemos definirlo. Adoptamos la siguiente definición. *Se presenta un cambio siempre que los efectos acumulativos de una secuencia de eventos origine valores diferentes para cualquiera de las propiedades físicas del sistema.* Esta definición se puede simplificar si introducimos el concepto de estado termodinámico. *Un sistema está en un estado termodinámico específico cuando todas sus propiedades físicas tienen ciertos valores específicos.* Consecuentemente, los cambios apreciables en un sistema ocurren cuando hay un cambio en el estado termodinámico.

La definición anterior es útil sólo si suponemos que para un sistema en un estado definido podemos medir todas sus propiedades físicas. Esto implica que las propiedades de un estado definido no cambian con el tiempo; en otras palabras, un estado definido es una condición estática del sistema. Por supuesto que, desde un punto de vista práctico, no podemos medir *todas* las propiedades físicas; en la práctica, supondremos que medimos una cantidad suficientemente grande de propiedades físicas para caracterizar totalmente el estado.

La caja negra. Estamos más interesados en los cambios en el sistema mismo que en los de su recipiente. Por lo tanto, vamos a suponer que el recipiente está hecho de un material perfectamente inerte e impermeable. Tal recipiente, cerrado, no será afectado en manera alguna por lo que lo rodee; será indeformable por la presión externa, e impermeable al flujo del calor, materia, luz, electricidad y radiación. Este recipiente, que llamamos caja negra, es un ideal pero se puede imitar bastante bien en un experimento diseñado convenientemente.

Los experimentos. El calor y el trabajo están relacionados íntimamente, sin embargo, es mejor definir calor y trabajo separadamente, en términos de experimentos

† Estrictamente hablando, un sistema puede ser una sección cualquiera del universo, con o sin materia, pero nuestro sistema sí contiene materia.

observables. Para este fin, daremos los resultados de varios experimentos diseñados para ilustrar la relación de calor o trabajo con un cambio. Al final, estos experimentos nos mostrarán una relación entre el calor y el trabajo que nos conducirá a la *primera ley de la termodinámica.*

Todos estos experimentos se llevarán a cabo en cajas negras. Inicialmente, supondremos que, en cualquier momento, podemos suspender el experimento, abrir la caja negra, medir las propiedades físicas, y establecer el estado del sistema sin que esto lo altere. Con dichas mediciones podemos establecer *si ha ocurrido* un cambio de estado *mientras* el sistema estaba encerrado en la caja negra. En seguida veremos lo que hay que hacer para saber si ha ocurrido un cambio en el sistema aislado.

Cambio y calor. Consideremos un sistema en una caja negra perfecta (fig. 1*a*). Como nosotros estamos fuera de la caja negra, podemos seguir los cambios que ocurren sólo mediante los efectos externos. Pero en este aparato no hay efectos externos. Lo que necesitamos es una sonda que penetre en la caja negra y nos permita examinar el sistema. Esta sonda, consistente en un conductor térmico, se muestra en la fig. 1*b*. Si tocamos la parte B de la sonda con un cuerpo a una temperatura apropiada (un depósito de calor), podemos hacer que fluya calor hacia el interior o hacia el exterior de la caja negra a través de este conductor (un canal de calor). Como el calor fluye espontáneamente de una temperatura alta a una baja (ver capítulo 12), podemos establecer la dirección del flujo de calor mediante los termómetros insertados en los puntos A y B. La cantidad total de calor que fluye hacia adentro o hacia afuera del sistema se puede calcular con las leyes empíricas que relacionen el flujo de calor en un conductor con el descenso de temperatura.† Por convención daremos al flujo de calor Q un signo positivo si el calor fluye hacia el interior del sistema y un signo negativo si fluye hacia el exterior del sistema; es decir, $Q > 0$ si $T_B > T_A$ y $Q < 0$ si $T_B < T_A$. Siempre que no hay flujo de calor, T_A es igual a T_B, y el sistema y el depósito de calor están a la misma temperatura.

En principio, se puede generar un flujo de calor con una caída de calor muy pequeña. Por lo tanto, podemos, si queremos, mantener a T_B infinitesimalmente diferente de T_A de manera que fluya calor aunque la temperatura del sistema y la del medio ambiente son esencialmente iguales. [En otras palabras, $T_B = T_A \pm \delta$, donde δ es muy pequeño; por lo tanto, $T_A \approx T_B$.] A dicho cambio se le llama cambio *reversible*, porque a una *temperatura* dada podemos invertir el signo de Q invirtiendo la dirección de la caída infinitesimal de temperatura.

Ahora podemos seguir los cambios en el estado del sistema por medio de mediciones de T_A y T_B llevadas a cabo fuera de la caja negra. Con revisiones periódicas en el sistema encontramos que, siempre que hay flujo de calor hacia el interior o hacia el exterior de la caja, ocurre un cambio de estado. Un cambio dado se puede

† Bajo condiciones experimentales definidas, el flujo de calor en un conductor dado es proporcional a la caída de la temperatura. El flujo de calor puede definirse experimentalmente con base en varias observaciones; escogemos ésta por su sencillez.

efectuar de varias maneras. Por ejemplo, podemos variar la temperatura del depósito y, por lo tanto, variar la velocidad del flujo de calor, o podemos forzar al calor para que fluya intermitentemente (en pulsos), y no continuamente. Pero, independientemente de como se lleve a cabo, un cambio específico de estado requiere un flujo específico de calor; más aún, si sólo el flujo de calor puede regresar el sistema a su estado inicial, se requiere el flujo inverso de la misma cantidad

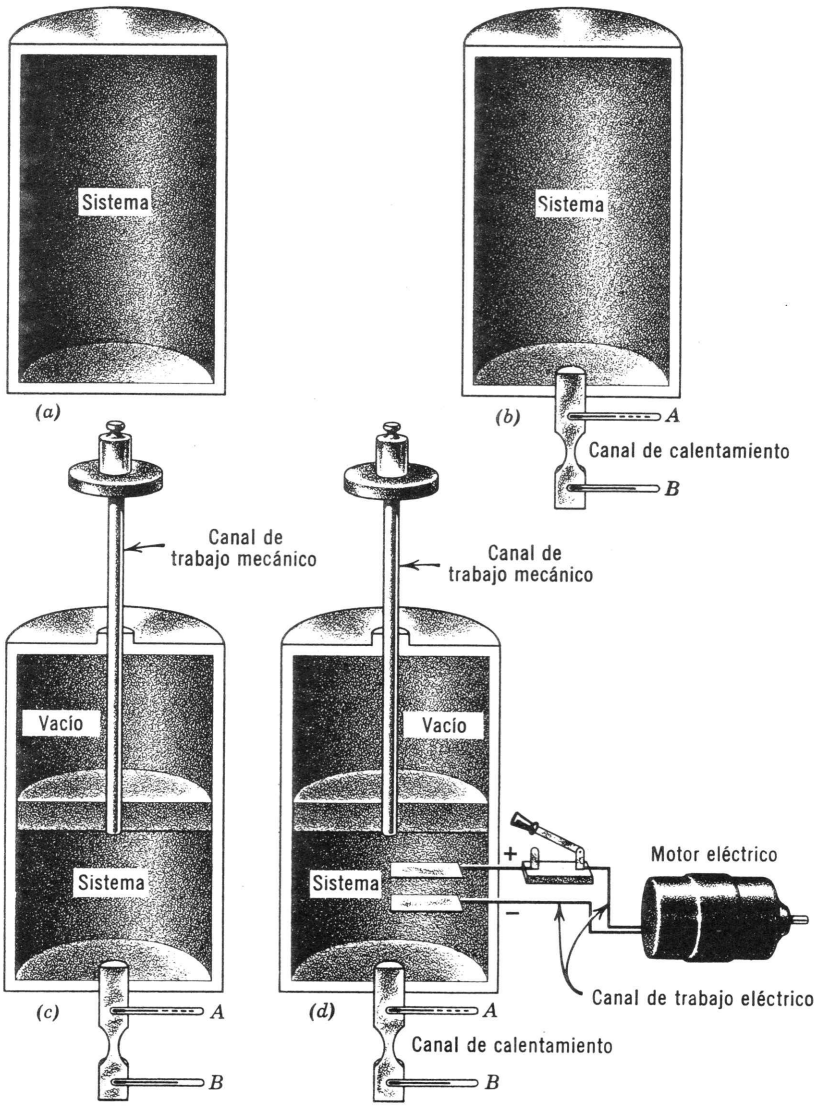


Fig. 1. Caja negra. *(a)* Rígido, no hay flujo de calor; *(b)* rígido con canal de calentamiento; *(c)* con canal de calentamiento y trabajo mecánico; *(d)* con canal de calentamiento, trabajo mecánico y trabajo eléctrico.

de calor. Así, para la caja negra de la fig. 1*b*, el valor de Q depende sólo de los estados inicial y final. *Las cantidades especificadas por las características de los estados inicial y final se llaman funciones de estado.*

Cualquier función de estado es un índice de cambio. Cuando no hay cambio de estado, no hay cambio en ninguna función de estado; cuando la función de estado cambia, hay un cambio de estado. Sin embargo, obsérvese que lo inverso puede no ser cierto, hay cambios de estado que no producen cambios en una función de estado.

Cambio y trabajo. La caja negra modificada de la fig. 1*b* nos permite examinar únicamente aquellos cambios de estado en los que sólo fluye calor hacia el interior o hacia el exterior del sistema. Con frecuencia estamos interesados en cambios de estado que también van acompañados por un cambio en volumen. Por lo tanto, modificamos aún más la caja negra introduciendo un pistón a prueba de fugas y sin fricción (fig. 1*c*) que está hecho del material de la caja negra de modo que no tiene masa y no trasmite el calor. Podemos determinar el volumen del sistema a partir de la posición del pistón. Además, de la misma manera que controlamos el flujo de calor con el canal de calentamiento ajustando la temperatura externa (en B), controlamos el trabajo hecho mediante este *canal de trabajo* ajustando la presión externa ($P_e \equiv 0$) (fuerza externa)/(área del pistón); véase página 168. Si P_e es mayor que la presión interna P, el volumen disminuirá; por otra parte, si P_e es menor que P, el volumen aumentará. Para que un sistema esté en un estado termodinámico definido, es decir, uno para el cual no cambia el volumen con el tiempo, la presión externa debe ser igual a la presión interna.

El trabajo efectuado por la presión externa se calcula con la ecuación

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P_e \, dV$$

en donde V_i y V_f son los volúmenes inicial y final (ver apéndice A para la derivación de esta ecuación y la explicación del signo negativo). Consecuentemente, en una compresión ($P_e > P, dV < 0$), W es positivo; en una expansión ($P_e < P$, $dV > 0$), W es negativo. En principio, un cambio en volumetn puede ser originado por una diferencia muy pequeña de la presión. Por lo tanto, podemos, si queremos, mantener P_e infinitesimalmente diferente a P de modo que se efectúe un cambio en el volumen aunque P_e y P son esencialmente iguales. (En otras palabras, $P_e = P \pm \delta$; donde δ es muy pequeña; por lo que $P_e \approx P$.) A esto se le llama cambio *reversible*, porque *a una presión determinada podemos cambiar el signo de W cambiando la dirección de la caída infinitesimal de la presión.*

Ahora examinemos los cambios *en los que cerraremos el canal de calentamiento mostrado en la fig. 1*c. (Los cambios en los que no hay flujo de calor son llamados *adiabáticos.)* Encontramos que, si hay algún trabajo efectuado por la presión externa, ocurre un cambio de estado. Pero, independientemente de como se lleva a cabo este cambio, un cambio específico de estado requiere que se efectúe una cantidad específica de trabajo: aún más, si la ejecución del trabajo por sí solo puede restaurar

el sistema a su estado inicial, el trabajo desarrollado será el mismo en magnitud, pero de signo opuesto al que causó el cambio original. Así, W depende sólo de los estados inicial y final; por lo tanto, para *un cambio* **adiabático,** *W es una función de estado.*

Algunos sistemas pueden efectuar otros trabajos diferentes al asociado con expansión. Por ejemplo, en un acumulador el trabajo eléctrico asociado con cualquier cambio se puede determinar con el aparato que se muestra en la fig. 1*d*. En general, no importando la forma del trabajo efectuado, *en un cambio* **adiabático,** *el trabajo* **total** *efectuado es una función de estado.*

PRIMERA LEY

Calor y trabajo. Volvamos al aparato que se muestra en la fig. 1*c* y examinemos los cambios mientras se efectúa el trabajo y también *ocurre flujo de calor.* Supongamos que el sistema en un estado inicial tiene ciertos valores de presión volumen y temperatura (medidos con nuestras sondas), así como también ciertos valores de todas las propiedades físicas que caracterizan este estado. Realicemos luego varios cambios, pero, eventualmente, regresemos el sistema a una condición en que tenga los valores iniciales de presión, volumen y temperatura. La nueva medición de las propiedades físicas nos revela que hemos regresado el sistema al estado inicial. En otras palabras, *para un sistema dado, el estado está determinado por el valor de P, V y T.*† Ahora podemos omitir las revisiones periódicas del estado del sistema abriendo la caja negra para medir las propiedades físicas. Si el sistema está en un estado invariable, conocemos $P_e = P$, $T_B = T_A$, y el volumen del sistema se puede determinar por la posición del pistón; por lo tanto, determinamos el estado del sistema mediante mediciones en el exterior de la caja negra.

La fig. 2 muestra la gráfica de P contra V a varias temperaturas para un mol de un gas ideal, monoatómico, pero se pueden obtener experimentalmente gráficas similares para cualquier sistema. Un punto de dicho diagrama (llamado tradicionalmente un *diagrama indicador)* especifica un valor dado de P, V y T y, por lo tanto, corresponde a un determinado estado del sistema. Por ejemplo, un punto A corresponde al estado del sistema con $P = 6.6$ atm, $V = 2.5$ litros y $T = 200°K$. La línea continua A-B especifica un cambio en el que el volumen es constante ($dV = 0$), y no se efectúa trabajo mecánico. Este es un cambio que puede observarse en el aparato representado en la fig. 1*b*. La línea punteada A-C representa una compresión adiabática reversible. Este es un cambio que puede observarse en el aparato de la fig. 1*c* cuando se cierra el canal de calentamiento. Así, el diagrama indicador se puede usar para especificar el estado y los cambios de estado.

† Con nuestros aparatos actuales podemos estudiar sólo los cambios iniciados por flujo de calor o únicamente cambios de volumen. Se excluyen cambios tales como mezclar dos líquidos *quitando una división* o reacciones llevadas a cabo *por la introducción* de un catalizador, etc.

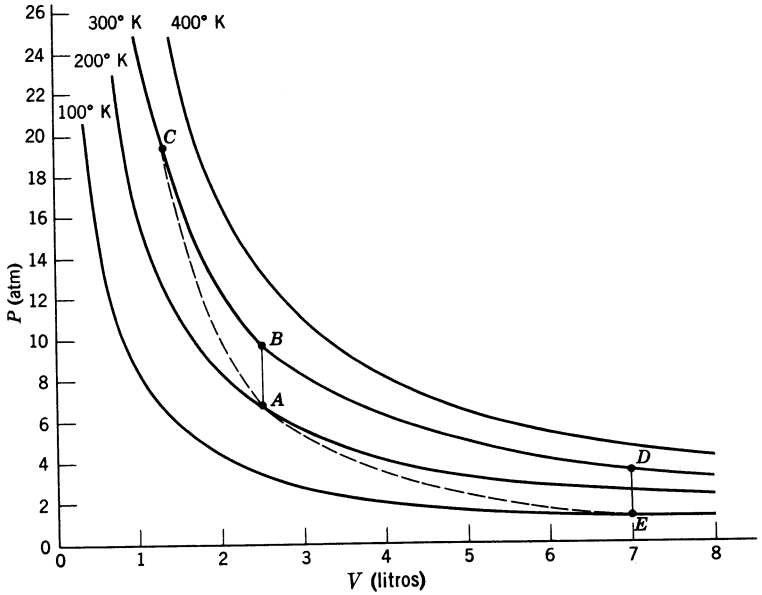


Fig. 2. Diagrama indicador.

Ahora examinemos un cambio de estado general, como el de A a D, el cual no es adiabático ni es un proceso a volumen constante. Podemos lograr este cambio de varias maneras. Por ejemplo, podemos primero añadir calor al sistema a volumen constante hasta llegar al punto B y luego proporcionar todo el calor necesario para que se efectúe una expansión isotérmica (temperatura constante) hasta D. También podemos lograr este cambio mediante una expansión adiabática hasta el punto E seguida de un calentamiento a volumen constante hasta el punto D. En general, si comparamos dos caminos diferentes para un mismo cambio total, encontramos que el flujo total de calor requerido para efectuar el cambio, es diferente en los dos caminos; análogamente, el trabajo desarrollado es diferente en los dos caminos. *Si el trabajo desarrollado es diferente de cero, el flujo total de calor requerido para un determinado cambio de estado depende del camino, es decir, el flujo total de calor NO es una función de estado; si el flujo de calor es diferente de cero, el trabajo desarrollado en un determinado cambio de estado depende del camino seguido, es decir, el trabajo total desarrollado NO es una función de estado.* Podemos resumir nuestro razonamiento anterior como sigue: *Si no se desarrolla trabajo.*† *el flujo total de calor es una función de estado: si no ocurre flujo de calor, el trabajo realizado es una función de estado.*

† Esto es más general que nuestro enunciado anterior que se limitó a cambios de volumen constante. Los cambios, en los que no se desarrolla trabajo mecánico incluyen cambios en los que: *(a)* no ocurre cambio de volumen y *(b)* hay cambio de volumen, pero P_e es igual a cero. En cualquiera de estos casos podemos establecer experimentalmente que Q es una función de estado.

Así, nos enfrentamos a un problema. Deseamos estudiar cualquier posible cambio de estado que pueda ocurrir en el sistema. Un posible cambio de estado puede requerir tanto el flujo de calor al sistema como la ejecución de trabajo. Pero, para tales cambios de estado, el calor y el trabajo requeridos dependen de los datos particulares de cómo se logra el cambio, es decir, de los detalles experimentales. (Esto, por supuesto, es lo que se quiere expresar cuando se dice que el calor y el trabajo no son funciones de estado.) Lo cual conduce a la triste situación en la que dos investigadores, estudiando independientemente el mismo cambio total, pueden encontrar diferentes valores para el calor absorbido por el sistema.

Equivalente mecánico del calor. Busquemos una solución a este problema regresando a ejemplos más sencillos en los cuales sólo había flujo de calor o sólo se desarrollaba trabajo. En este análisis usaremos el hecho de que la ecuación diferencial † para el trabajo $\delta W = -P_e dV$, revela que los cambios de volumen pueden ocurrir sin que se efectúe trabajo con tal que durante el cambio $P_e = 0$.

Ahora consideremos el cambio de C a A en la fig. 2. Podemos lograr este cambio mediante la expansión adiabática reversible indicada por la línea punteada en la que W es una función de estado. Alternativamente, podemos lograr el mismo cambio por: 1) expansión isotérmica contra presión externa cero desde C hasta B, 2) enfriando desde B hasta A. Como en este proceso de dos pasos no se desarrolla trabajo, Q es una función de estado. De modo que logramos este cambio con sólo W o sólo Q, y encontramos que la relación de Q a W para lograr este cambio es 1 cal por 4.184×10^7 ergios de trabajo. Ahora consideremos un cambio diferente, de A hasta E. Como antes, podemos lograr este cambio con una expansión adiabática reversible y midiendo W, el trabajo desarrollado. Sin embargo, tomemos un camino diferente que involucre sólo flujo de calor. En este caso: 1) calentaremos el sistema de A a B a volumen constante, 2) expansionándose isotérmicamente contra una presión externa cero desde B hasta D, 3) enfriando desde D hasta E a volumen constante. Como no se ha realizado trabajo, la Q total es una función de estado. Nuevamente, hemos logrado un cambio dado con sólo W o sólo Q; otra vez la relación de Q a W para el cambio es 1 cal por 4.184×10^7 ergios. Muchos estudios similares muestran que, siempre que es posible lograr un determinado cambio de estado con sólo Q o con sólo W, encontraremos que 4.184×10^7 ergios de trabajo equivalen a 1 cal de calor o viceversa.

Antes de dejar este tema, consideremos otro aspecto de nuestra experiencia. Siempre que efectuamos un trabajo, una parte de éste se usa para superar la fricción. A mayor fricción, mayor pérdida de trabajo. Ahora consideremos el taladro primitivo que se muestra en la fig. 3*a* en el que un hilo enrollado alrededor de un huso se conecta mediante una polea sin fricción a una masa suspendida M. Cuando se suelta la masa el huso hace girar al taladro que lleva conectado. Supongamos que al comenzar un experimento la masa está en reposo sobre la plataforma indicada. Para enrollar el huso y subir el peso a la altura h desarrollamos una

† Escribimos δW en lugar de dW por razones que se aclararán pronto.

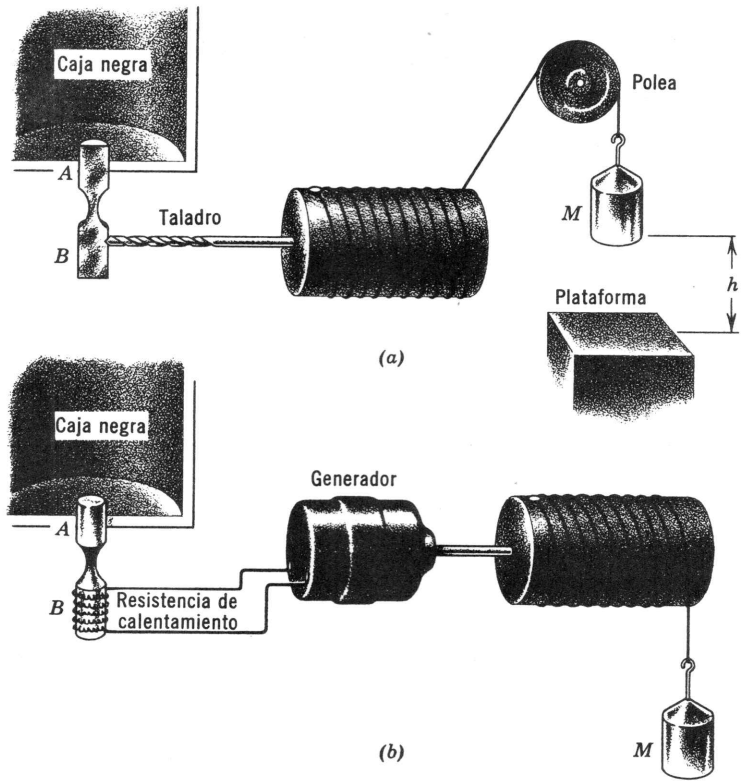


Fig. 3. Trabajo en calor.

cantidad de trabajo Mgh (apéndice A). Este trabajo almacenado es ahora asequible para mover el taladro.

Presionamos este taladro (posiblemente uno despuntado) contra el canal de calentamiento de la caja negra de la fig. 1*b*, de modo que la masa M, cuando se suelta, casi no se mueve. Ahora todo el trabajo efectuado se pierde por fricción entre el taladro y el canal de calentamiento. Mediciones de temperatura en A y en B en nuestro conductor perfecto revelan que fluye calor hacia el interior de la caja negra (suponemos que el taladro no conduce calor). Si medimos la cantidad total de flujo de calor, ya sea mediante el descenso de temperatura en el conductor o por el cambio de estado en el sistema, encontramos que se produce un flujo de calor de 1 cal por cada 4.184×10^7 ergios de trabajo efectuado.

También podemos convertir trabajo eléctrico en calor con el dispositivo representado en la fig. 3*b*. El generador puede usarse para mover un motor y efectuar trabajo; para un flujo de carga q movido por un voltaje $\mathcal{E}$ encontraremos que la cantidad de trabajo efectuado es $q\mathcal{E}$. Este es un hecho físico; sin embargo, podemos alimentar esta misma cantidad de trabajo eléctrico a una bobina de calentamiento enrollada alrededor de nuestro canal de calentamiento. Como antes, encontramos

que se produce 1 cal de calor por cada 4.184×10^7 ergios de trabajo eléctrico ($q\mathscr{E}$) consumido. General e independientemente de la forma del trabajo, *4.184×10^7 ergios de trabajo mecánico son equivalentes al flujo de 1 cal de calor.*

Resumimos lo anterior como sigue: *El trabajo puede convertirse en calor. Cuando esto sucede, 4.184×10^7 ergios producirán 1 cal de calor. Siempre que se pueda lograr un determinado cambio de estado en un sistema, ya sea con calor o con trabajo solamente, la cantidad de calor requerido, expresado en términos de su equivalente mecánico, es la misma que la cantidad de trabajo requerido.* El trabajo se puede medir en diferentes unidades. Por ejemplo, en nuestros cálculos usamos $\delta W = -P_e dV$, y si P_e está en atmósferas y V en litros, las unidades de trabajo son litros atm. Si usamos estas unidades, el equivalente mecánico del trabajo es 1 litro atm por 24.22 cal.

Primera ley. Una cantidad que es una función de estado depende sólo de la condición del sistema, no del ambiente. Así, siempre que descubrimos una función de estado, estamos tratando con una propiedad del sistema. Sabemos que cuando sólo Y provoca un cambio determinado, es una función de estado, así como cuando sólo W produce un determinado cambio; finalmente, sabemos que cuando sólo Q o W provocan el mismo cambio, sus valores en *unidades equivalentes* son iguales. De acuerdo con esto y bajo estas condiciones, estamos determinando una cierta propiedad, E, del sistema midiendo los efectos externos. Podemos escribir la siguiente ecuación, que está de acuerdo con lo anterior:

$$\Delta E \text{ (una función de estado)} \equiv Q + W \begin{cases} W = 0 \\ \text{ó} \\ Q = 0 \end{cases}$$

donde ΔE es el cambio en alguna función de estado aún no especificada. Ahora, para un cambio dado ΔE es un valor definido. Si logramos este cambio con sólo Q, éste es igual a Q; si logramos este cambio con sólo W, es igual a W. Por supuesto, debemos expresar Q y W en unidades equivalentes.

Sin embargo, supongamos que ni Q ni W son iguales a cero. Entonces ni Q ni W son funciones de estado. ¿Sirve aún la ecuación anterior? Sí. Es perfectamente posible que los valores de Q y W sean diferentes para cada uno de los distintos caminos entre un determinado estado inicial y uno final, pero difiriendo de tal manera, que se compensan por lo que su suma es la misma en todos los caminos. *Todos los experimentos realizados hasta la fecha muestran* que esto es lo que sucede; en otras palabras, ΔE (una función de de estado) $\equiv Q + W$ para todos los cambios.

La ecuación que define a ΔE, un hecho experimental, es realmente un enunciado de la ley de la conservación de la energía.

Siempre podemos imaginar una situación, v. gr., fig. 3*a*, en donde se puede sacrificar la energía potencial de una masa suspendida en el exterior de una caja negra para efectuar un trabajo. Parte de este trabajo se puede convertir en calor que se obliga a fluir al interior de un sistema; parte de él se puede utilizar para

efectuar trabajo sobre el sistema. La suma del calor y el trabajo en unidades equivalentes, es decir, ΔE, es la energía substraída del medio ambiente que lo rodea. Si, en total, se ha de conservar la energía, ΔE *también debe representar la energía ganada por el sistema.* Como la energía del *sistema* es una propiedad del mismo, ésta debe ser una función de estado. De acuerdo con esto, escribimos:

$$\Delta E \text{ (una función de estado)} = Q + W \text{ (primera ley)} \dagger$$

Esta ecuación constituye la formulación de Planck para la primera ley. Él enunció esta ecuación en las siguientes palabras: "La suma algebraica de los equivalentes mecánicos de los efectos producidos fuera del sistema cuando pasa de un determinado estado al normal, es independiente del modo de la transformación."

Analizamos este enunciado como sigue: Cuando ocurre un cambio y un "sistema... pasa de un estado dado al normal" observamos este cambio midiendo los "efectos producidos fuera del sistema". Estos efectos externos medidos se llaman trabajo y calor. Si expresamos ambos en las mismas unidades, es decir, en sus "equivalentes mecánicos" o equivalentes térmicos, y les proporcionamos signos que muestren si fluyen hacia el interior o hacia el exterior del sistema, "la suma algebraica" es una función de estado, es decir, es "independiente del modo en que se efectúa la transformación".

Con la ayuda de esta ley, dos investigadores competentes pueden comparar sus mediciones independientes para un cambio determinado en una sustancia dada. Ya no esperarían que sus valores experimentales de Q y W coincidieran; estos valores dependen de los detalles de experimento. Sin embargo, ellos saben que deben ser concordantes los valores calculados para ΔE.

Ocasionalmente se desea escribir la primera ley para un cambio diferencial de energía y se hace como sigue:

$$dE = \delta Q + \delta W$$

La diferencia de símbolos es para recordar la diferencia fundamental de estas cantidades. La cantidad dE es el cambio en una *propiedad* del sistema como resultado de un cambio; la cantidad δW representa el trabajo efectuado por el medio ambiente *durante* este cambio. Como siempre, el valor de δW o de δQ no depende de la cantidad del cambio que se logra sino del proceso que da lugar al cambio.

APLICACIONES DE LA PRIMERA LEY A LOS GASES

El gas ideal. En la aplicación de la primera ley a los gases consideramos sólo a aquéllos que son ideales. Definiremos un gas ideal como sigue:

† En algunos libros se escribía la primera ley como $\Delta E = Q - W$. Cuando se escribe la primera ley con un signo menos, W se define como el trabajo efectuado por un sistema en vez del trabajo efectuado por el ambiente que lo rodea.

(a) Un gas ideal obedece la ley $PV = nRT$.
(a) La energía de un gas ideal es independiente de su volumen.†

Podemos establecer si un gas está de acuerdo con *a)* por mediciones de *P-V* del tipo descrito en la pág. 172; podemos establecer si un gas está de acuerdo con *(b)* efectuando el experimento de Joule (pág. 198). Tales experimentos muestran que todos los gases reales, a presiones suficientemente bajas, se aproximan bastante al comportamiento ideal. Como estamos ahora citando los resultados del experimento, *(a)* y *(b)* deben ser tomados como hechos que son independientes de la validez de la teoría cinética de los gases.

En nuestro estudio sobre los gases ideales (pág. 194) introdujimos la cantidad C_v, la capacidad calorífica, a volumen constante por mol. De la definición se deduce que para n moles de gas

$$dE = nC_v dT$$

Por consiguiente, si nos dan C_v, podemos calcular el cambio de energía en una cantidad determinada de gas para cualquier cambio de temperatura. (A causa de la propiedad *(b)* de un gas ideal la fórmula anterior se aplica aun cuando haya un cambio del volumen; por lo tanto, la energía de un gas cambia sólo si la temperatura cambia.) A continuación examinaremos solamente cambios de temperatura relativamente pequeños, y, bajo tales condiciones, los experimentos demuestran que C_v es esencialmente una constante. Si nos restringimos a gases monoatómicos (pág. 194) encontramos que

$$C_v = \tfrac{3}{2}R = 2.98 \text{ cal/}^\circ \text{ mol.}$$

Calentamiento a volumen constante. La fig. 4 es un diagrama indicador para 1 mol de gas ideal monoatómico. Como orientación, mostramos tres curvas de *P-V* (curvas de línea continua) a temperaturas interesantes y una curva punteada que es una gráfica de *P-V* para un cambio adiabático reversible. Ahora, consideremos el cambio de estado cuando calentamos un mol de gas a un volumen constante de 44.8 litros desde 172°K hasta 546°K, es decir, a través del camino mostrado como $1 \rightarrow 2$ en la fig. 4. Experimentalmente, este cambio se pudo seguir en el aparato representado en la fig. 1*b* con el calor suministrado a través del canal de calentamiento con uno de los generadores de calor que se muestran en la fig. 3. Las mediciones revelan que el flujo de calor requerido es de +1 115 cal. Podemos cotejar esto con las predicciones de la primera ley.

$$\Delta E_{1,2} \equiv E_2 - E_1 = Q_{1\rightarrow 2} + W_{1\rightarrow 2}$$

† Se puede demostrar, aplicando la segunda ley que, si *(a)* es cierta, *(b)* debe ser cierta. Sin embargo, por lo pronto, no suponemos esta interdependencia.

en donde $\Delta E_{1,2} \equiv E_2 - E_1$ es el cambio de energía del sistema cuando se lleva desde el estado 1 hasta el estado 2, y el índice $1 \rightarrow 2$ especifica el camino para el cual se determina Q y W. Para un cambio a volumen constante no hay flujo de energía a través del canal de trabajo $W_{1\rightarrow 2}$ es igual a cero. Partiendo de las propiedades enunciadas para el gas ideal podemos escribir

$$dE = nC_v\,dT$$

$$\int_1^2 dE = n\int_1^2 C_v\,dT$$

Como C_v es una constante, en la integración (apéndice B) encontramos

$$E_2 - E_1 = nC_v(T_2 - T_1)$$

Esto es válido para cualquier gas ideal. Para un *gas monoatómico*, $C_v = \frac{3}{2}R = 2.98$ cal/°; por lo que

$$\Delta E_{1,2} = n \times 2.98 \times (546 - 172)$$

o, con $n = 1$,

$$\Delta E_{1,2} = 1\,115 \text{ cal}$$

Resumimos nuestros resultados como sigue:

$\Delta E_{1,2}$	=	$Q_{1\rightarrow 2}$	+	$W_{1\rightarrow 2}$
+1115 cal	=	+1115 cal	+	0
Aumento de energía en el gas		Flujo de calor desde el medio ambiente		Trabajo desarrollado por el medio ambiente

Así, la aplicación de la primera ley nos permite determinar el valor de $Q_{1\rightarrow 2}$ sin mediciones directas.

Observe que, si lo anterior se repitiera para n moles de gas ocupando n veces el volumen, tendríamos que multiplicar el valor de ΔE por un factor de n, porque ΔE, a diferencia de P y T, es una propiedad extensiva, *y para un cambio dado, las propiedades extensivas cambian en una cantidad proporcional a la cantidad de materiales presentes.*

En nuestro estudio todas las cantidades termodinámicas excepto P, T y $\mathcal{E}$ (el voltaje de una batería o acumulador) son extensivas, *como* P, T, *y* $\mathcal{E}$ *son independientes de la cantidad de materia, se les llama propiedades intensivas.*

Es conveniente imaginar que los recipientes de calor que se mencionaron antes son cajas negras a volumen constante del tipo representado en la fig. 1*b* llenas de cantidades diferentes de gases ideales monoatómicos. Ahora supongamos que queremos que entre o salga un flujo de calor de Q_0 cal a un sistema dado a temperatura constante T_0. Seleccionamos un recipiente apropiado a una temperatura $T_0 \pm \delta$ y conectamos su canal de calentamiento al sistema que estamos estudiando. Si la temperatura del recipiente es $T_0 - \delta$, el *calor* fluye hacia el sistema. Cuando δ es

suficientemente pequeño para que $T_0 \pm \delta \approx T_0$ el flujo de calor es reversible; si esto no es cierto, el flujo de calor no es reversible. Como, al final, la temperatura del depósito es T_0, la cantidad de flujo de calor hacia el sistema, de acuerdo con nuestro estudio anterior, está especificada por la ecuación $Q_0 = \frac{3}{2}nR\,\delta$. Así, para una δ dada podemos ajustar n de tal modo que se obtenga el flujo de calor Q_0. Si δ es tan pequeña que el flujo de calor es reversible, n debe ser muy grande.

Sin embargo, supongamos que queremos que fluya una cantidad de calor, $Q_{i\to f}$, hacia un sistema en tal forma que la temperatura cambie de T_i a T_f. Un modo de lograrlo es usando un depósito muy grande cuya temperatura sea $T_f + \delta$. De nuevo, el flujo de calor al sistema está especificado por $Q_{i\to f} = \frac{3}{2}nR\,\delta$ y el flujo de calor está determinado para un valor dado de δ por los valores de n. Pero ahora, no importa qué tan pequeño sea δ, el flujo de calor es irreversible, ya que al principio del experimento T_i no es esencialmente igual a $T_f + \delta$. Para obtener un flujo reversible de calor desde los depósitos usamos una serie de depósito a temperatura $T_i + 2\delta$, $T_i + 3\delta$, $T_i + 4\delta$, ..., $T_f + \delta$ donde δ es muy pequeña. Ajustamos los tamaños de los depósitos de tal modo que el primero $(T_i + 2\delta)$ aumente la temperatura del sistema desde T_i hasta $T_i + \delta$, el segundo $(T_i + 3\delta)$ también la aumenta hasta $T_i + 2\delta$, y así sucesivamente. Si δ es infinitesimal, entonces dicho cambio involucra sólo un flujo reversible de calor, porque, a cada etapa del cambio, la temperatura del sistema y del medio que lo rodea son prácticamente iguales.

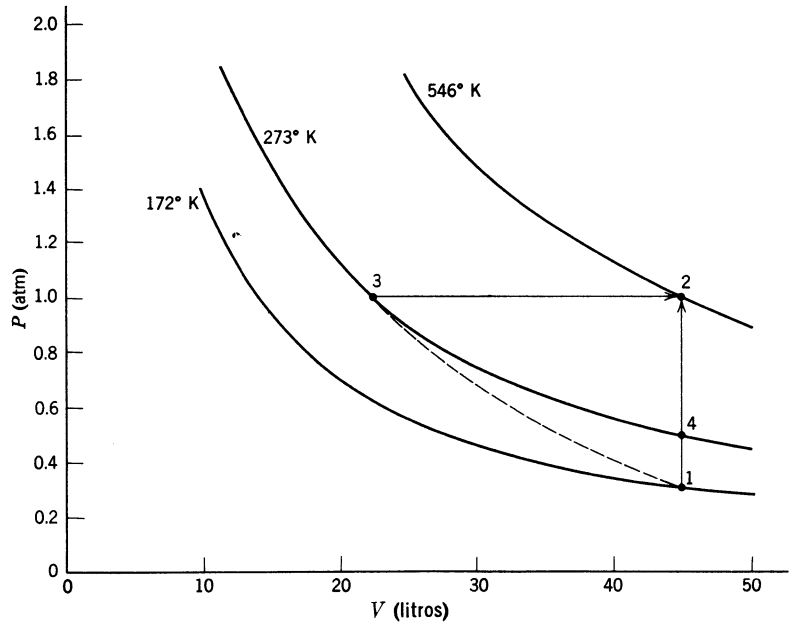


Fig. 4. Diagrama indicador.

Calentamiento a presión constante. En este experimento comenzamos con un mol de gas monoatómico en un estado correspondiente al punto 3 de la fig. 4, es decir, $P = 1$ atm, $V = 22.4$ litros, y $T = 273°K$, y lo pasamos al estado correspondiente al punto 2, es decir, $P = 1$ atm, $V = 44.8$ litros, y $T = 546°K$, como sigue: †

1) Inicialmente la presión externa se igualará a la presión interna (1 atm) poniendo en peso apropiado sobre la plataforma del pistón como se muestra en la fig. 1*c*. Este peso permanece en su lugar durante todo el cambio de modo que la presión externa sea constante e igual a la presión interna, por lo tanto, el trabajo efectuado es reversible.

2) Supongamos que el canal de calentamiento está sumergido en una serie de depósitos de calor apropiados a temperatura entre 273°K y 546°K de modo que haya suficiente flujo de calor para aumentar la temperatura del gas hasta 546°K.

Para el camino anteriormente especificado, indicado por $3 \rightarrow 2$, el valor medio de $Q_{3\rightarrow 2}$ es +1 356 cal. El cambio de energía en el gas se puede calcular mediante la expresión usada en el ejemplo anterior. Consecuentemente,

$$\begin{aligned}\Delta E_{3,2} &= n \times \tfrac{3}{2} R \times (T_2 - T_3) \\ &= 1 \times 2.98 \times (546 - 273) = 814 \text{ cal}\end{aligned}$$

Podemos calcular el trabajo con ayuda de la fórmula (pág. 305)

$$W_{3\rightarrow 2} = -\int_{V_3}^{V_2} P_e \, dV$$

Como P_e es una constante escribimos

$$W_{3\rightarrow 2} = -P_e(V_2 - V_3) = -22.4 \text{ litros atm.}$$

ó

$$W_{3\rightarrow 2} = -22.4 \text{ litros atm} \times \frac{24.2 \text{ cal}}{1 \text{ litro atm}} = -542 \text{ cal}$$

En la última forma expresamos el trabajo en términos de su equivalente térmico.

Ahora se pueden combinar estas cantidades como sigue:

$$\begin{array}{ccccc} \Delta E_{3,2} & = & Q_{3\rightarrow 2} & + & W_{3\rightarrow 2} \\ (+814 \text{ cal}) & = & (+1356 \text{ cal}) & + & (-542 \text{ cal}) \\ \text{Aumento total de energía} & & \text{Calor que entra} & & \text{Calor que sale} \end{array}$$

Aquí hay dos cosas interesantes. Primero, el trabajo tiene un signo negativo, porque el sistema efectuó trabajo sobre el medio ambiente (aumentó el peso) en lugar de lo contrario, alternativamente, podemos decir que el medio ambiente efectuó trabajo negativo sobre el sistema. Segundo, no tenemos que medir $Q_{3\rightarrow 2}$; se puede calcular

† Es indispensable que se especifique el camino en este ejemplo, porque ni Q ni W son una función de estado, y sus valores dependen del camino seguido.

a partir de la primera ley. Para hacerlo, no calculamos directamente $Q_{3\to2}$, en lugar de ello calculamos $W_{3\to2}$ y $\Delta E_{3,2}$, los cuales, cuando se combinan, determinan el valor de $Q_{3\to2}$. Como escogimos un camino reversible $3 \to 2$, podemos invertir el cambio tocando el canal de calentamiento del sistema con una serie de depósitos en el orden inverso. Se deja al estudiante demostrar que

$$\begin{array}{rcl} \Delta E_{2,3} & = & Q_{2\to3} + W_{3\to2} \\ (-814 \text{ cal}) & = & (-1356 \text{ cal}) + (542 \text{ cal}) \end{array}$$

En general, los valores de ΔE, Q y W para un camino reversible $A \to B$ tienen signos opuestos para el camino reversible $B \to A$. Al final del cambio $2 \to 3$, el sistema y el medio ambiente regresan a las condiciones iniciales, incluyendo no sólo el peso de la plataforma del pistón sino cada uno de los depósitos de calor. Este es el significado del término reversible. Si hubiéramos usado dos enormes depósitos a 546°K y 273°K, habríamos logrado el cambio $3 \to 2$ y su inverso mediante el flujo de calor irreversible. Más aún, los valores de Q y W serían los mismos que los del flujo reversible de calor. Pero si el flujo de calor es irreversible, como se indicó, necesitaríamos un depósito a casi 546°K para el cambio $3 \to 2$ y otro a casi 273°K para el cambio $2 \to 3$. Aunque el sistema regresa a sus condiciones iniciales, los depósitos no lo están: el más caliente ha perdido 1 356 cal de calor, y el más frío ha ganado 1 356 cal de calor. En general, un cambio es reversible en el sentido amplio sólo si el sistema y *el medio ambiente* pueden regresar a sus condiciones iniciales.

A continuación encontraremos que es útil considerar el calentamiento a presión constante en términos de C_P, la capacidad calorífica a presión constante. Para dicho calentamiento reversible o irreversible podemos escribir para un mol de gas:

$$dE = \delta Q + \delta W$$

ó

$$\delta Q = dE - \delta W = C_v\,dT + P_e\,dV$$

Pero, para un proceso a presión constante en el que $P_e = P$, $dV = (R/P)dT$ y $\delta Q = (C_v + R)dT$

$$(\delta Q/dT) = C_p = (C_v + R) \quad \text{(presión constante)}$$

Para un proceso a presión constante con $P_e = P$, *el flujo de calor requerido para que ocurra un cambio de temperatura de un grado en un mol de un gas ideal es* C_p. En C_p, el término C_v representa el calor usado para cambiar la energía interna del gas, mientras el término R representa el calor usado para efectuar el trabajo de elevar el pistón.

Expansión isotérmica. Para lograr la expansión anterior mantuvimos la presión constante y variamos la temperatura; ahora examinemos la expansión lograda man-

teniendo la temperatura constante y variando la presión. Comenzamos este experimento con el gas a un estado que corresponde al punto 3 de la fig. 4 (es decir, $P = 1$ atm, $V = 22.4$ litros, $T = 273°K$). Llevamos el cambio hasta el punto 4 de la fig. 4 (es decir, $P = \frac{1}{2}$ atm, $V = 44.8$ litros, $T = 273°K$) como sigue:

1) Inicialmente, la presión externa se hace igual a la interna colocando sobre la plataforma del pistón una charola con pequeños balines con un peso total justamente suficiente para hacer que la fuerza dirigida hacia abajo sea igual al empuje ascendente. Después se quitan los balines uno a uno de modo que el pistón ascienda lentamente a medida que disminuye la presión externa. Si los balines son suficientemente pequeños, las presiones externa e interna, son prácticamente iguales durante todo el cambio; por lo tanto, esta expansión es reversible.

2) Suministremos el calor necesario para este cambio sumergiendo el canal de calentamiento en un vasto depósito que esté a más de 273°K. A medida que se va quitando cada balín, se permite que fluya calor, ya sea reversible o irreversiblemente, de modo que la temperatura del sistema permanezca continuamente a 273°K.

Esta vez invertimos el procedimiento usado en los últimos dos ejemplos y calculamos $Q_{3\to4}$ a partir de la primera ley y luego comparamos esto con el valor determinado experimentalmente. Como la temperatura del gas no cambia, $\Delta E_{3,4} = 0$ y podemos escribir

$$\Delta E_{3,4} = Q_{3\to4} + W_{3\to4} = 0$$

ó

$$-Q_{3\to4} = W_{3\to4}$$

Así, en esta expansión la cantidad de energía quitada al gas a través del canal de trabajo es igual a la cantidad de energía introducida a través del canal de calentamiento. Calculamos el trabajo usando la ecuación usual en la que sustituimos $P_e = P = nRT/V$ y escribimos

$$W_{3\to4} = -\int_{22.4}^{44.8} P_e\, dV = -\int_{22.4}^{44.8} n\frac{RT}{V}\, dV$$

Esta ecuación tiene una sencilla interpretación gráfica (apéndice B); es igual en magnitud al área bajo la curva $3 \to 4$ en la fig. 4. Por claridad hemos mostrado la curva sola en la figura 5. Aquí la porción clara, del diagrama es igual a $\int_{22.4}^{44.8} PdV$ correspondiente al valor de $W_{3\to4}$ de -376 cal. También podemos evaluar esta integral mediante el procedimiento discutido en el apéndice B. Esto proporciona:

$$W_{3\to4} = -\int_{22.4}^{44.8} \frac{nRT}{V}\, dV = -nRT\int_{22.4}^{44.8} d(\ln V) = -nRT\ln\frac{44.8}{22.4}$$

Por lo tanto, ya que $n = 1$,

$$W_{3\to4} = -RT\ln\frac{44.8}{22.4}$$
$$= -1.987 \times 273 \times 2.303 \log 2 = -376 \text{ cal}$$

De acuerdo con la primera ley,

$\Delta E_{3,4}$	=	$Q_{3\to4}$	+	$W_{3\to4}$
0 cal	=	+376 cal	+	(−376 cal)
Aumento neto de energía del gas		Flujo de calor hacia adentro		Flujo de trabajo hacia afuera

Las medidas del flujo de calor requerido para efectuar este cambio muestran que $Q_{3\to4}$ realmente es igual a +376 cal.

Expansión adiabática. En la expansión adiabática el canal de calentamiento está cerrado y la energía puede fluir hacia adentro o hacia afuera del sistema sólo por el canal de trabajo. Consecuentemente, si el sistema efectúa un trabajo, se hace a expensas de la energía interna del gas y, por lo tanto, la temperatura del gas desciende durante dicho cambio.

Comenzamos este experimento con el gas en el estado correspondiente al punto 3 de la fig. 4 (es decir, $P = 1$ atm, $T = 273°K$ y $V = 22.4$ litros). La expansión se lleva a cabo adiabáticamente y reversiblemente, es decir, sin flujo de calor y con $P_e = P$, hasta que el volumen final es 44.8 litros. Las mediciones experimentales revelarán que en dicho cambio el estado final del gas sería el indicado por el punto 1 de la fig. 4, es decir, $T_1 = 172°K$ y $P_1 = 0.32$ atm. Sin embargo, desde el punto de vista de los cálculos, nos encontramos con un problema totalmente

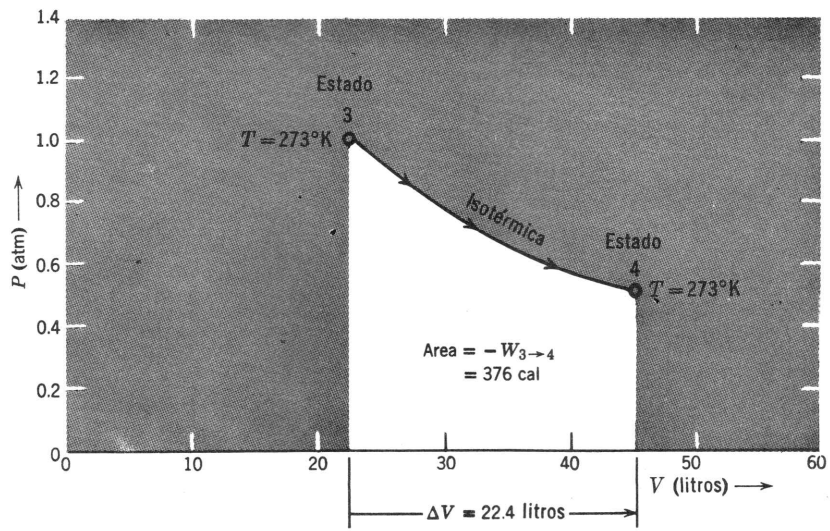


Fig. 5. Expansión isotérmica.

diferente a cualquiera de los vistos anteriormente. Ahora queremos calcular las propiedades termodinámicas para un cambio específico que pudo llevarse a cabo en el laboratorio, pero la especificación del camino no da una especificación directa de la temperatura final del sistema. Así, debemos establecer por cálculo (1) la temperatura final y (2) el cambio en las propiedades termodinámicas. Ambos pueden calcularse mediante la primera ley.

Primero veamos qué podemos decir acerca del estado final. En la forma diferencial podemos escribir

$$dE = nC_v\,dT = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_e\,dV$$

Para un cambio adiabático ($\delta Q = 0$) reversible ($P_e = P$) esto se convierte en

$$nC_v\,dT = -P\,dV \quad \text{ó} \quad nC_v\,dT = -n\frac{RT}{V}dV$$

La última ecuación especifica en la forma diferencial cómo varía la temperatura con el volumen en un *cambio adiabático*. Si dividimos la ecuación entre nRT, podemos escribir

$$\frac{C_v}{R}\frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \quad \text{ó} \quad \frac{C_v}{R}d(\ln T) = -d(\ln V)$$

Podemos integrar (apéndice B) esta ecuación para el cambio general, $V_i \rightarrow V_f$, $T_i \rightarrow T_f$, y obtenemos

$$\frac{C_v}{R}\int_{T_i}^{T_f} d(\ln T) = -\int_{V_i}^{V_f} d(\ln V)$$

$$\frac{C_v}{R}\ln\frac{T_f}{T_i} = -\ln\frac{V_f}{V_i}$$

Apliquemos la ecuación general anterior al cambio particular que interesa ($C_v = \frac{3}{2}R$) y resolvamos para T_1, que es T_f para este cambio:

$$\tfrac{3}{2}\ln\frac{T_1}{273} = -\ln\frac{44.8}{22.4}$$

Una transposición proporciona

$$\ln T_1 = -\tfrac{2}{3}\ln 2 + \ln 273 = -2.303(0.201) + 2.303(2.436)$$

ó

$$\log T_1 = 2.235 \quad \text{y} \quad T_1 = 172°\text{K}$$

Ya que conocemos $T_1 = 172°$K y $V_1 = 44.8$ litros, podemos usar la ley del gas ideal para establecer que $P_1 = 0.32$ atm, como se indica en la fig. 4.

La manera más obvia para determinar el trabajo en este cambio es usar la relación para un cambio reversible,

$$W_{3\to1} = -\int_{22.4}^{44.8} P\,dV$$

El valor de P en cada punto a lo largo del camino puede calcularse por el procedimiento usado para P_1. Dicha gráfica se indica con una línea punteada en la fig. 4 y también separadamente en la fig. 6. El área bajo esta curva, la porción blanca del diagrama de la fig. 6, es igual a $\int_{22.4}^{44.8} P\,dV$ para este cambio y corresponde a $W_{3\to1} = -301$ cal. Se puede derivar de una expresión analítica para $W_{3\to1}$, pero es algo laborioso. Es mucho más simple calcular el trabajo mediante la primera ley. Consecuentemente, podemos escribir como antes,

$$nC_v\,dT = \delta W$$

Al integrar obtenemos para $n = 1$ y $C_v = \frac{3}{2}R$

$$\frac{3}{2}R(172° - 273°) = W_{3\to1} = -301 \text{ cal}$$

A menudo la primera ley proporciona un camino alterno más sencillo para estos cálculos.

Para el cambio total $3 \to 1$ escribimos

$$\Delta E_{3,1} = Q_{3\to1} + W_{3\to1}$$
$$(-301 \text{ cal}) = (0 \text{ cal}) + (-301 \text{ cal})$$

Como antes, el signo negativo indica que se realiza trabajo sobre el medio ambiente.

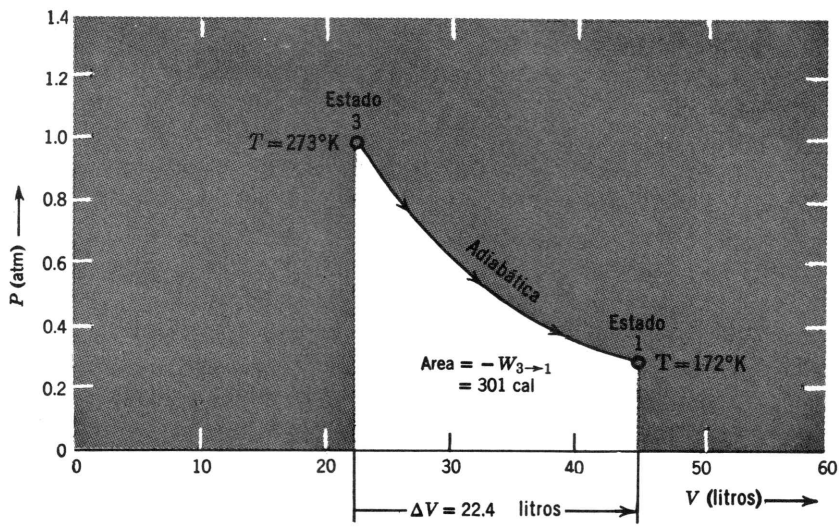


Fig. 6. Expansión adiabática.

Haciendo una breve disgresión y recordando que antes se mencionó que, si se puede lograr un cambio determinado por dos caminos, uno que involucra sólo el trabajo efectuado y otro sólo flujo de calor, se obtienen los mismos valores para Q y W. Se puede producir un cambio desde 3 hasta 1 siguiendo un camino que requiere sólo flujo de calor, se lleva a cabo una expansión desde $3 \rightarrow 4$ contra una presión externa *cero* y luego se enfría a volumen constante hasta 172° K. En el primer paso de este camino ΔE, Q y W son cero, en el segundo paso $(4 \rightarrow 1)$ $W = 0$ y $\Delta E = Q = -301$ cal. Así, para esta ruta alterna en la que sólo ocurre flujo de calor, se obtiene el mismo valor para Q que el obtenido para W en el camino adiabático $3 \rightarrow 1$.

Resumen. En este punto se exponen las fórmulas importantes desarrolladas para los cambios en un gas ideal. A la derecha de cada fórmula indicamos las condiciones en que son aplicables estas fórmulas. Los índices i y f se refieren a los estados inicial y final.

$\boldsymbol{\Delta E_{i,f} = nC_v(T_f - T_i)}$	*Siempre que*
$Q_{i\rightarrow f} = nC_v(T_f - T_i)$	$dV = 0$ ó $\delta W = 0$
$Q_{i\rightarrow f} = nC_P(T_f - T_i)$	$dP = 0$, $P_e = P$
$Q_{i\rightarrow f} = nRT \ln (V_f/V_i)$	$dT = 0$, $P_e = P$
$\boldsymbol{W_{i\rightarrow f} = -\int_{V_i}^{V_f} P_e\, dV}$	*Siempre que*
$W_{i\rightarrow f} = nC_v(T_f - T_i)$	$\delta Q = 0$
$W_{i\rightarrow f} = -P(V_f - V_i)$	$dP = 0$, $P_e = P$
$W_{i\rightarrow f} = -nRT \ln (V_f/V_i)$	$dT = 0$, $P_e = P$
$C_v \ln (T_f/T_i) = -R \ln (V_f/V_i)$	$\delta Q = 0$, $P_e = P$

Las dos ecuaciones en negritas que conducen a todas las demás son tan importantes que deben memorizarse. Las ecuaciones, tal como están escritas, son aplicables a n moles de un gas ideal cualquiera. Para un gas monoatómico ideal $C_v = \frac{3}{2}R$.

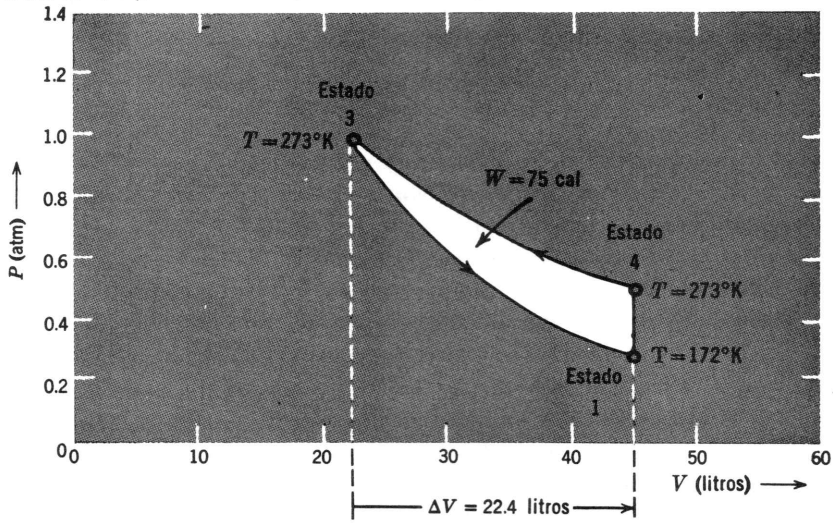


Fig. 7. Ciclo termodinámico.

Energía interna. Una de las más claras demostraciones de la interrelación de Q y W requerida por la primera ley está expresada por las características de un proceso cíclico. *En un proceso cíclico, el sistema se sujeta a una combinación de cambios que al final lo regresan a su estado inicial.* Consideremos el proceso cíclico indicado por la fig. 7 en la que un mol de un gas monoatómico ideal experimenta, consecuentemente, cada uno de los siguientes cambios:

(i) El sistema se expande reversible y adiabáticamente desde el estado 3 ($V = 22.4$ litros, $P = 1$ atm, $T = 273°$ K) al estado 1 ($V = 44.8$ litros, $P = 0.32$ atm, $T = 172°$ K).

(ii) Se añade calor al sistema a volumen constante hasta que cambia del estado 1 al estado 4 ($V = 44.8$ litros, $P = 0.50$ atm, $T = 273°$ K).

(iii) El sistema se comprime isotérmica y reversiblemente hasta que regresa a su condición inicial, estado 3.

Cuando anteriormente se consideró cada uno de estos cambios, se encontró

(i)	$\Delta E_{3,1}$	=	$Q_{3\to1}$	+	$W_{3\to1}$
	-301 cal	=	0 cal	+	$(-301$ cal)
(ii)	$\Delta E_{1,4}$	=	$Q_{1\to4}$	+	$W_{1\to4}$
	$+301$ cal	=	$+301$ cal	+	0 cal
(iii)	$\Delta E_{4,3}$	=	$Q_{4\to3}$	+	$W_{4\to3}$
	0 cal	=	-376 cal	+	376 cal

Para obtener el cambio total del ciclo anotamos

ΔE_{ciclo}	=	$\Delta E_{3,1}$	+	$\Delta E_{1,4}$	+	$\Delta E_{4,3}$
0 cal	=	-301 cal	+	301 cal	+	0 cal
Q_{ciclo}	=	$Q_{3\to1}$	+	$Q_{1\to4}$	+	$Q_{4\to3}$
-75 cal	=	0 cal	+	301 cal	+	$(-376$ cal)
W_{ciclo}	=	$W_{3\to1}$	+	$W_{1\to4}$	+	$W_{4\to3}$
$+75$ cal	=	-301 cal	+	0 cal	+	376 cal

Como de costumbre, el trabajo efectuado está relacionado con el área del diagrama indicador. Para este ciclo, el trabajo neto realizado corresponde a la diferencia de áreas bajo las curvas representadas en las figs. 5 y 6, es decir, el área blanca de la fig. 7. Aunque el sistema regresa totalmente a su condición inicial como lo indica la medición de cualquiera de sus propiedades físicas, el trabajo hecho y el flujo de calor que entra al sistema son cero. Esto no es ninguna sorpresa, ya que Q y W no son funciones de estado, dependiendo de cómo se realiza el cambio y no de su intensidad. De hecho, si escogemos otro camino para llevar a cabo este ciclo, Q y W tendrán valores diferentes. Por otra parte, para cualquier proceso cíclico en el que, por definición, no hay cambio de estado, el cambio de energía ΔE, debe ser cero. Esto significa que, si revisamos un gran número de procesos cíclicos Q y W pueden cambiar de uno a otro, pero siempre de tal modo que ΔE continúa siendo cero.

Esta interrelación entre Q y W existe siempre. Consideremos, por ejemplo, un cambio desde el estado 3 hasta el estado 1. Podemos efectuarlo de muy diversas maneras. Examinemos tres de ellas (fig. 4) que están constituidas por los procesos descritos antes:

(i) Calentamiento reversible a presión constante $(3 \rightarrow 2)$, seguido por enfriamiento a volumen constante $(2 \rightarrow 1)$.

(ii) Expansión reversible isotérmica $(3 \rightarrow 4)$, seguida por enfriamiento a volumen constante $(4 \rightarrow 1)$.

(iii) Expansión reversible adiabática $(3 \rightarrow 1)$.

Con referencia a la discusión anterior, podemos construir la tabla 1, que resume los cambios encontrados para estos tres procesos. Partiendo de estos resúmenes es evidente que $\Delta E_{3,1}$ está determinada solamente por el cambio de estado, aunque Q y W varían con la manera en que se realiza el cambio. Esto es lo que queremos expresar cuando decimos que ΔE es una función de estado, pero Q y W dependen del camino que se siga.

TERMOQUIMICA

Calorímetro. En la práctica, las mediciones de los cambios de calor que acompañan a una reacción se pueden efectuar en el calorímetro que se muestra esquemáticamente en la fig. 8. En este calorímetro el recipiente de reacción A, está sumergido en una gran cantidad de líquido B, mantenido a una temperatura uniforme con ayuda del agitador S. Las paredes de A son tales que la temperatura de su contenido se ajustan fácilmente a la tempeartura de B. El recipiente de A y el depósito de calor B, que lo rodea, están aislados del ambiente de tal forma que *juntos* forman un sistema en el cual sólo ocurren cambios adiabáticos. Consecuentemente, cualquier flujo de calor Q_A que entra al sistema encerrado por A, lo pierde B más el recipiente A (pero no su contenido). Indiquemos por Q_B el flujo de calor que entra a B más el recipiente A (pero no su contenido). Entonces

$$Q_A + Q_B = 0 \quad \text{o} \quad Q_A = -Q_B$$

TABLA 1 $\Delta E_{3,1}$ **por varios caminos**

	i	ii	iii
Q	$Q_{3\rightarrow 2} + Q_{2\rightarrow 1}$	$Q_{3\rightarrow 4} + Q_{4\rightarrow 1}$	$Q_{3\rightarrow 1}$
cal	1356 − 1115	376 − 301	0
	+241	+75	0
W	$W_{3\rightarrow 2} + W_{2\rightarrow 1}$	$W_{3\rightarrow 4} + W_{4\rightarrow 1}$	$-W_{3\rightarrow 1}$
cal	−542 + 0	−376 0	−301
	−542	−376	−301
$\Delta E_{3,1}$			
cal	−301	−301	−301

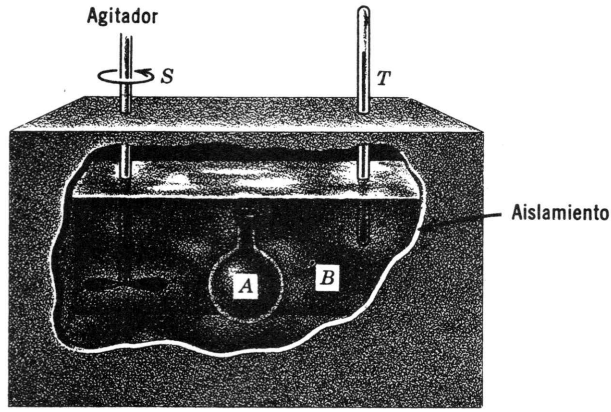


Fig. 8. Calorímetro.

Suponemos que las reacciones pueden ocurrir sólo dentro de A. En el resto del sistema sólo hay calentamiento o enfriamiento; por lo tanto

$$Q_A = -Q_B = C_0 \, \Delta T$$

en donde ΔT es el cambio en la temperatura y C_0 la capacidad calorífica efectiva del baño B (más el termómetro y el agitador) juntos con el del recipiente A (pero no su contenido). La ecuación para C_0 es

$$C_0 = c_P(B)w_B + c_P(A)w_A + c_P(T)w_T + c_P(S)w_S$$

donde c_P es la capacidad calorífica por gramo y w es la masa en gramos; las letras entre paréntesis indican las partes del aparato considerado. Es una práctica común hacer a B muy grande. En este caso w_B y por lo tanto C_0 son tan grandes, que ΔT para la mayoría de las reacciones es sólo una fracción de grado. Si esto es cierto, se dice que es un *calorímetro isotérmico*.

Experimentalmente, es difícil construir un calorímetro perfectamente aislado; más aún, la agitación, mediante la conversión de trabajo en calor, introduce calor. Por lo tanto, en la práctica la ΔT en la ecuación anterior está determinada por una serie de mediciones antes y después de que ocurre la reacción. Dicha serie de mediciones se resume en la gráfica de la fig. 9. La porción de a a b representa el "desplazamiento" del calorímetro antes de la reacción. En el punto b, se hace ocurrir una reacción mezclando los reactivos en el recipiente A. Si esta reacción absorbe calor, la temperatura del baño descenderá, generalmente este cambio en la temperatura no es *instantáneo*. Después de un poco de tiempo la reacción se completa, y se restablece el equilibrio de la temperatura entre A y B. Luego aparece nuevamente el "desplazamiento" del calorímetro. El valor de ΔT, que corresponde a la ausencia de "desplazamiento", se obtiene como se indicó.

Para obtener el flujo de calor de $C_0 \, \Delta T$ debe conocerse el valor de C_0. Aunque se puede calcular, a menudo C_0 se obtiene mediante un experimento en el que se libera una cantidad de calor conocida en A por calentamiento eléctrico.

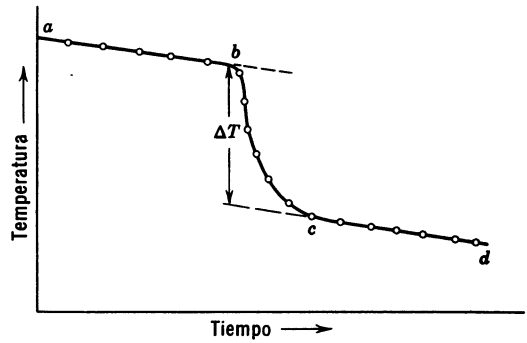


Fig. 9. Datos del calorímetro.

Problema de ejemplo 1: Se construye un calorímetro con 10.000 kg de agua ($c_p = 1.000$ cal/grado/g) y un recipiente rígido de 2.44 litros constituido prácticamente por níquel puro, que pesa 5.000 kg ($c_p = 0.1050$ cal/grado/g). Se introduce en el recipiente de reacción una muestra 4.8 g de O_3 puro. Después que se ha establecido la temperatura de equilibrio a 25.0000° C, se añade una pequeña cantidad de catalizador el cual hace que ocurra completamente la reacción $2O_3 \rightarrow 3O_2$. Después de lo cual, la temperatura del baño aumenta a 25.3259° C. Si no tomamos en cuenta la capacidad calorífica del agitador y del termómetro, ¿cuánto calor se libera en la reacción $2O_3 \rightarrow 3O_2$?

Tomando en cuenta las aproximaciones hechas, calculamos C_0 como sigue:

$$C_0 = 10\,000 \text{ g } H_2O \times c_p(H_2O) + 5\,000 \text{ g Ni} \times c_p(\text{Ni})$$

o, sustituyendo por c_p,

$$C_0 = 10\,525 \text{ cal/grado}$$

Por lo tanto, el calor desprendido en un instante particular es

$$\begin{aligned} Q_A &= -10\,525 \times 0.3259 \text{ cal} \\ &= -3.430 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Pero esto es para la reacción de una décima de mol de ozono bajo las condiciones especificadas arriba. Para la ecuación tal como está escrita $2O_3 \rightarrow 3O_2$, que involucra dos moles de ozono, obtendremos $Q_A = -68.60$ kcal para una reacción que se efectúa a lo largo del camino indicado.

Entalpía. Para el calorímetro que se acaba de describir la reacción en A se efectúa a volumen constante. Bajo estas condiciones el término de trabajo de la primera ley ($-\int P_e dV$) es cero y Q es la ΔE de la reacción a un determinado volumen constante. En general, el valor de la ΔE depende del estado de los reactivos y de los productos; por lo tanto, es útil especificar estos estados cuantas veces escribamos la ecuación. Así, si reconocemos que, en el problema anterior, el volumen del recipiente de reacción (2.44 litros) fija la presión de los reactivos y productos, podemos escribir

$$\begin{aligned} 2O_3 \text{ (gas, 1 atm, 298°K)} &= 3O_2 \text{ (gas, 1.5 atm, 298°K)} \\ \Delta E &= -68.60 \text{ kcal} \end{aligned}$$

en donde despreciamos el pequeño cambio de temperatura que acompaña a la reacción.

En la práctica, los químicos con frecuencia efectúan reacciones no a volumen constante sino a presión constante igual a la atmosférica. Esta condición se obtiene en todas las reacciones que se efectúan abiertamente en tubos de ensayo y en vasos de precipitados. ¿Cómo relacionamos el calor absorbido en dichos cambios con el absorbido a volumen constante? Para hacerlo, es conveniente definir una nueva función, llamada *entalpía*, como

$$H \equiv E + PV \quad \text{o} \quad \Delta H \equiv \Delta E + \Delta(PV)$$

Ya que, P, la *presión interna;* V, el volumen del sistema, y E, la energía interna, son funciones de estado, H es también una función de estado. Para cualquier proceso a presión constante podemos escribir

$$\Delta H = \Delta E + P\,\Delta V \quad \text{(presión constante)}$$

También, para cualquier cambio en el que la presión externa es constante, podemos escribir la primera ley como sigue:

$$Q = \Delta E + P_e\,\Delta V$$

y, si $P_e = P$,

$$Q = \Delta E + P\,\Delta V \qquad \text{(presión constante, } P_e = P)$$

Consecuentemente, el calor absorbido en un cambio a presión constante con $P_e = P$ *es igual al cambio en entalpía,* ΔH.† En general, para un proceso en el que el cambio de presión $P_e \neq P$, ΔH no es igual a Q.

Uno de los ejemplos más simples de cambio a presión constante con $P_e = P$ es el calentamiento. Anteriormente, especificamos que C_P es la cantidad de calor requerido para calentar un mol un grado centígrado a presión constante con $P_e = P$. En vista de lo anterior, podemos redefinir C_P como sigue:

$$nC_P \equiv \frac{dH}{dT} \qquad \text{(presión constante)}$$

Esto nos proporciona una definición de C_P similar a la usada para C_v,

$$nC_v \equiv \frac{dE}{dT} \qquad \text{(volumen constante)}$$

† Si se efectúa otro tipo de trabajo diferente al $P\,dV$, v.gr., trabajo eléctrico, esto no se cumple.

Problema de ejemplo 2: Dos moles de un gas monoatómico ideal inicialmente a 25°C y a 2 atm, se calientan a presión constante con $P_e = P$ a la temperatura de 100° C. Calcular ΔH y Q.

Por definición

$$\frac{dH}{dT} \equiv nC_P \qquad \text{(presión constante)}$$

Anteriormente encontramos que para un gas ideal $C_P = C_v + R$ y, si el gas es monoatómico, $C_v = \frac{3}{2}R$ y $C_P = \frac{5}{2}R$. Por sustitución e integración, obtenemos

$$\int_{T=298°\text{K}}^{T=373°\text{K}} dH = n\tfrac{5}{2}R \int_{T=298°\text{K}}^{T=373°\text{K}} dT$$

$$\Delta H = 2 \times \tfrac{5}{2}R(373 - 298) = 745 \text{ cal}$$

Como esto es un cambio a presión constante con $P_e = P$, $Q = \Delta H = 745$ cal.

Problema de ejemplo 3: Dos moles de un gas ideal se expansionan isotérmica y reversiblemente desde 44.8 litros hasta 179.2 litros. Si la temperatura inicial es 25° C, ¿cuáles son los valores de Q y ΔH?

El calor puede calcularse fácilmente a partir de la primera ley. Para un proceso isotérmico, $\Delta E = 0$; por lo tanto

$$Q = -W = \int_{44.8 \text{ litros}}^{179.2 \text{ litros}} P_e \, dV$$

Como éste es un proceso reversible, $P_e = P = nRT/V$, y por sustitución e integración obtenemos

$$Q = nRT \ln (V_f/V_i)$$
$$Q = 2 \times 1.987 \times 298 \times 2.303 \log 4$$
$$Q = 1642 \text{ cal}$$

Para ΔH escribimos

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$
$$\Delta H = \Delta E + \Delta(nRT) \qquad \text{(gas ideal)}$$

y, como la temperatura es constante

$$\Delta H = 0$$

En general, ΔH *es cero para la expansión isotérmica de un gas ideal.* Obsérvese que para este proceso, que se efectúa reversiblemente, pero *no* a presión constante $\Delta H \neq Q$.

Problema de ejemplo 4: Dados los siguientes datos:

$$2O_3 \text{ (gas, 1 atm, 298° K)} = 3O_2 \text{ (gas, 1.5 atm, 298° K)}$$
$$\Delta E = -68.60 \text{ kcal}$$

Calcúlese el calor desarrollado y ΔH en los siguientes procesos: *(a)* reacción del ozono a volumen constante (como se muestra) seguida por la expansión isotérmica reversible del oxígeno producido hasta que la presión descienda a 1.0 atm; *(b)* reacción del ozono a una presión $P = P_e = 1$ atm. Obsérvese que tanto para *(a)* como para *(b)* el estado inicial y el final son iguales.

Parte (a) La Q_a de este proceso se calcula en dos pasos, como sigue:

(i) $2O_3$ (gas, 1 atm, 298°K) $\rightarrow$ $3O_2$ (gas, 1.5 atm, 298°K) $\quad Q_i$

(ii) $3O_2$ (gas, 1.5 atm, 298°K) $\rightarrow$ $3O_2$ (gas, 1.0 atm, 298°K) $\quad Q_{ii}$

donde $Q_a = Q_i + Q_{ii}$.

Ya que el primer paso ocurre a volumen constante:

$$Q_i = \Delta E_i = -68.60 \text{ kcal}$$

Como el siguiente paso es la expansión isotérmica de un gas ideal:

$$Q_{ii} = 3RT \ln (V_f/V_i) = 3R298 \ln 1.5 = 720 \text{ cal}$$

y

$$Q_a = -68.60 + 0.72 = -67.88 \text{ kcal}$$

También se deduce que $\Delta H_a = \Delta H_i + \Delta H_{ii}$. Para el primer paso podemos escribir

$$\Delta H_i = \Delta E_i + \Delta(PV)$$
$$\Delta H_i = -68.60 + RT\,\Delta n \quad \text{(gas ideal)}$$
$$\Delta H_i = -68.01 \text{ kcal}$$

Ya que el segundo paso es la expansión isotérmica de un gas ideal, $\Delta H_{ii} = 0$. Por lo tanto,

$$\Delta H_a = \Delta H_i + \Delta H_{ii} = -68.01 \text{ kcal}$$

Parte (b). El proceso aquí seguido es

$$2O_3 \text{ (gas, 1 atm, 298° K)} = 3O_2 \text{ (gas, 1 atm, 298° K)}$$

A partir de la primera ley y de la definición de entalpía podemos escribir

$$\Delta H_b = \Delta E_b + P\,\Delta V_b = Q_b$$

para un proceso a presión constante $P_e = P$. Calculamos ΔE por cualquier camino, ya que es una función de estado, por lo que para ΔE escogemos el camino de la parte *(a)* del problema y encontramos que $\Delta E_a = \Delta E_b = \Delta E_i + \Delta E_{ii}$. Como el camino ii (la expansión isotérmica de un gas ideal) proporciona $\Delta E_{ii} = 0$, podemos escribir $\Delta E_b = -68.60$ kcal. Consecuentemente,

$$Q_b = -68.60 \text{ kcal} + P(V_f - V_i)$$

Partiendo de las leyes de los gases encontramos que $V_f = 73.35$ litros y $V_i = 48.90$ litros; por lo tanto $Q_b = -68.60 + 0.59$ kcal. Con esto establecemos

$$\Delta H_b = Q_b = -68.01 \text{ kcal}$$

Este análisis algo tedioso puede evitarse si reconocemos que ΔH es una función de estado. Consecuentemente, de acuerdo con esto, ΔH es la misma para *(a)* y para *(b)*, además $\Delta H = Q_b$. Obsérvese que, aunque ΔH es la misma para ambos casos, Q no lo es.

En el último ejemplo (parte *a)* encontramos que ΔH es la misma para i y para i + ii. Así, para esta reacción gaseosa isotérmica ΔH *es independiente de la presión de los reactivos y de los productos.* Esto se cumple generalmente para los *gases* ideales y es una consecuencia del hecho de que ΔH es cero para la expansión isotérmica de un gas ideal.

Cambios de estado físico. Consideremos la *transformación*

$$\text{C (grafito, 1 atm, 298° K)} \rightarrow \text{C (diamante, 1 atm, 298° K)}$$

Aquí estamos tratando con un cambio de estado físico en el cual antes y después del mismo, los constituyentes *no* son gases. ¿Qué podemos decir acerca de la relación con ΔE y ΔH para tales cambios en estado físico? Debe estar claro que aquí no podemos aplicar ninguna de las relaciones derivadas para los gases, sino que debemos regresar a las ecuaciones que definen ΔH.

Problema de ejemplo 5: El ΔE en la transformación del grafito para formar diamante a 298° K es +450 cal/mol (12 g) de diamante a una presión de 1 atm. La densidad del diamante es 3.51 g/cm^3, y la del grafito es 2.26 g/cm^3. Calcular ΔH para esta *reacción* a *(a)* 1 atm y a *(b)* 10^4 atm. Para hacer esto supongamos que la densidad y ΔE no varían con la presión.

Para estos cálculos volvamos a la ecuación en que se definió ΔE a presión constante:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

Así, necesitamos el ΔV para esta transformación. Partiendo de la densidad podemos calcular que el volumen molar del grafito es 5.31 cc, mientras que el del diamante es 3.42 cc; por lo tanto, ΔV es −1.89 cc.

Parte (a)

$$\Delta H = 450 + 1 \text{ atm } (-1.89 \times 10^{-3} \text{ litros}) \times \frac{24.22 \text{ cal}}{\text{litros atm}}$$

$$\Delta H = 450 - 0.0458 \text{ cal} \approx \Delta E$$

Parte (b)

$$\Delta H = 450 + 10^4 \text{ atm } (-1.89 \times 10^{-3} \text{ litros}) \times \frac{24.22 \text{ cal}}{\text{litros atm}}$$

$$\Delta H = 450 - 458 = -8 \text{ cal}$$

Estos resultados sugieren la siguiente generalización: Para transformaciones de sólidos o líquidos en donde ΔV es por lo común del orden de 1 cc, $\Delta E \approx \Delta H$ a presiones ordinarias ($\sim$1 atm).

Examinemos ahora una transformación en la que estén involucrados tanto líquidos como gases, digamos:

$$\text{H}_2\text{O (líq., 1 atm, 373° K)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (gas, 1 atm, 373° K)}$$

Efectuaremos este cambio en el aparato mostrado en la fig. 10*a* Inicialmente, el peso de los balines es precisamente el equivalente a una presión de 1 atm, y el pis-

tón encierra 1 mol de agua líquida en el fondo del cilindro. El cambio se inicia quitando un balín. Esto hace a la presión externa un infinitésimo más bajo que la presión interna; por lo tanto, el pistón asciende. A medida que el pistón asciende, puede haber una depresión momentánea en la presión; sin embargo, como la presión de vapor del agua a 100° C es 1 atm, hay una continua vaporización de agua de modo que la presión interna se mantiene prácticamente a 1 atm hasta que se ha vaporizado toda el agua. Al continuar la expansión isotérmica y pasar este punto, habrá un descenso de la presión, por lo que la expansión se detiene después que el agua líquida se ha evaporado para formar 30.6 litros de gas a 100° C y una presión que difiere en un infinitésimo de 1 atm. Para que esto ocurra isotérmicamente, debe fluir calor hacia el interior del cilindro desde el depósito por medio

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

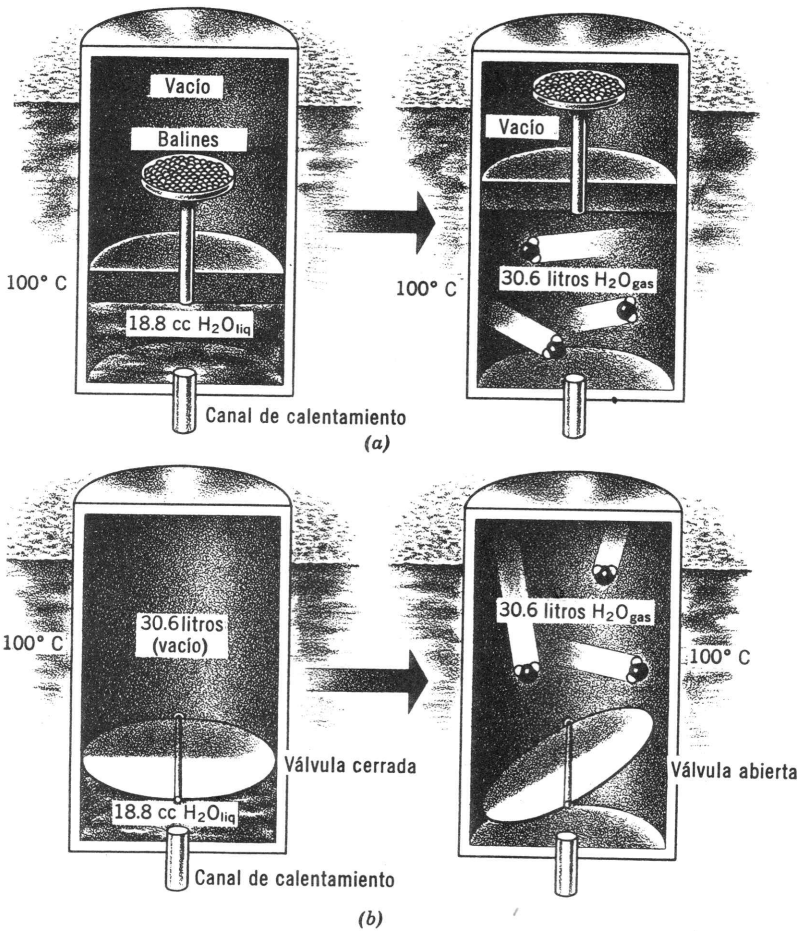


Fig. 10. Vaporización isotérmica.

del canal de calentamiento. La cantidad de calor medida bajo estas condiciones es +9 173 cal.

¿Cómo está relacionado el cambio de calor en estas reacciones con las funciones de estado ΔE y ΔH? La relación con ΔH es muy clara. Ya que la reacción ha ocurrido reversiblemente a presión constante, $\Delta H = Q = 9\,713$ cal. Para calcular ΔE volvemos a la ecuación que define ΔH a presión constante.

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

Trasponiendo y sustituyendo esto proporciona

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

$$= 9\,713 - 30.6 \text{ litros atm} \times \frac{24.22 \text{ cal}}{\text{litros atm}}$$

$$= 9\,713 - 741 = 8\,972 \text{ cal}$$

Problema de ejemplo 6: El cambio, H_2O (líq., 1 atm, 100° C) → H_2O (gas, 1 tam, 100° C), se efectúa por el camino sugerido por la fig. 10*b*. Aquí se permite que el agua a 100° C se expansione isotérmicamente al vacío. Calcúlense los valores de ΔE, ΔH, y Q para este proceso.

El proceso entraña los mismos cambios de estado que el de la fig. 10*a*, ya que los valores de ΔH y ΔE son los mismos, es decir, $\Delta H = 9\,713$ cal y $E = 8\,972$ cal. El valor de Q puede calcularse con la primera ley:

$$Q = \Delta E - W = \Delta E + \int_{0.019 \text{ litros}}^{30.6 \text{ litros}} P_e \, dV$$

Sin embargo, ya que la presión externa es cero, $Q = \Delta E = 8\,972$ cal. La comparación de los dos procesos revela que, en la expansión reversible, parte del flujo de calor que entra es usado para "romper" los enlaces líquido-líquido y parte es utilizado para elevar las pesas. En el proceso irreversible, no se elevan las pesas, no se efectúa trabajo, y todo el flujo de calor se usa en "romper" enlaces.

Obsérvese que, aunque la presión en los estados inicial y final es la misma, ΔH *no* es igual a Q, a menos que $P_e = P$ *durante todo el cambio.* Además, adviértase que cuando se efectúa un cambio que no involucra mudanza en la presión y $P_e \neq P$, podemos calcular ΔH calculando Q *para un proceso a presión constante con* $P_e = P$, *que puede ser hipotético.* En resumen, escribimos

$$\Delta H = Q_{=} \neq Q_{\neq} \qquad \text{presión constante}$$

donde los subíndices se refieren a los procesos a $P_e = P$ y $P_e \neq P$. Normalmente, no usaremos las ecuaciones anteriores para calcular ΔH, pero pronto nos encontraremos con otras funciones de estado que serán calculadas con la mayor facilidad a partir de Q por un proceso estrictamente reversible.

APLICACIONES DE LA TERMOQUIMICA

Calores de combustión. El término "calor de combustión" se refiere al ΔH de la reacción que se efectúa cuando se quema tan eficientemente como sea posible un mol de un compuesto determinado con oxígeno.† Como el ΔH depende del estado de los reactivos y productos, especificamos que el ΔH es el que corresponde a la reacción a 298° K con reactivos y productos en un estado estándar. Este estado estándar para compuestos puros se refiere usualmente al gas, líquido o sólido a una presión de 1 atm. Con esta convención y con el uso de los subíndices *g*, *l* y *s* para el gas, el líquido y el sólido, podemos usar una notación abreviada para indicar una reacción de combustión; por ejemplo, cuando escribimos

$$CH_{4\,g} + 2O_{2\,g} \rightarrow CO_{2\,g} + 2H_2O_l \qquad \Delta H^\circ = -212.80 \text{ kcal/mol}$$

nos referimos a la reacción a 298° K en donde se combina metano gaseoso a 1 atm con oxígeno gaseoso a 1 atm para formar dióxido de carbono a 1 atm y agua líquida a 1 atm. El índice se usa en ΔH para recordarnos que los reactivos y los productos se hallan en sus estados estándar. La tabla 2 enlista los calores de combustión de una serie de compuestos representativos; en dicha lista, cuando el agua es un producto, aparece como un líquido.

La gran utilidad de los valores de ΔH° de combustión proviene del hecho de que H° es una función de estado y ΔH° es independiente del camino. Por ejemplo, consideremos el valor de ΔH mencionado antes para la transición del grafito a diamante. Es muy difícil hacer diamantes a partir de grafito, por lo tanto, no es factible medir el calor desprendido en la reacción real. Por otra parte, es posible (aunque costoso) quemar ambos, diamante y grafito y obtener los valores citados en la tabla 2. Como H° es una función de estado, debemos obtener el mismo valor para la combustión del grafito, tanto por el camino *a* como para el camino *b*

(a) $$C_{\text{grafito}} + O_{2\,g} \rightarrow CO_{2\,g} \qquad \Delta H^\circ$$

(bi) $$C_{\text{grafito}} \rightarrow C_{\text{diamante}} \qquad \Delta H_{\text{i}}$$

(bii) $$C_{\text{diamante}} + O_{2\,g} \rightarrow CO_{2\,g} \qquad \Delta H_{\text{ii}}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{i}} + \Delta H_{\text{ii}}$$

Sustituyendo los valores de la tabla 2, obtenemos

$$-94.0518 \text{ kcal} = \Delta H_{\text{i}} + \Delta H_{\text{ii}}$$
$$-94.0518 \text{ kcal} = \Delta H_{\text{i}} - 94.502 \text{ kcal}$$
$$\Delta H_{\text{i}} = 450 \text{ kcal.}$$

† En algunos textos, al tratar sobre los calores de combustión se considera como negativo el signo de ΔH° para la combustión.

Problema de ejemplo 7: Partiendo de los valores de la lista de la tabla 2 calcular el $\Delta H°$ para la reacción

$$C_{grafito} + 2H_{2\,g} \rightarrow CH_{4\,g}$$

TABLA 2. Entalpías de combustión a 298°K

Sustancia	$\Delta H°$ Combustión (kcal)
$C_{grafito}$	94.0518
$C_{diamante}$	94.502
$H_{2\,g}$	68.32
$CH_{4\,g}$	212.80

Para hacer los cálculos con los datos disponibles estamos limitados a una secuencia de pasos, cada uno de los cuales corresponde a una reacción tabulada en la tabla 2 o su inversa. Consecuentemente

		$\Delta H°$
i	$CO_{2\,g} + 2H_2O_l \rightarrow CH_{4\,g} + 2O_{2\,g}$	+ 212.80 kcal
ii	$2H_{2\,g} + O_{2\,g} \rightarrow 2H_2O_l$	−136.64 kcal
iii	$C_{grafito} + O_{2\,g} \rightarrow CO_{2\,g}$	−94.05 kcal
i + ii + iii	$C_{grafito} + 2H_{2\,g} \rightarrow CH_{4\,g}$	$\Delta H° = -17.89$ kcal

Entalpía de formación. Combinando los calores de combustión podemos derivar las entalpías de formación, ΔH_f°, correspondientes a la entalpía de formación a 298° K de un mol de compuesto a partir de sus elementos. Como antes, el exponente indica que todas las especies se hallan en el estado estándar. Si en la ecuación aparece un compuesto como un soluto en solución acuosa, indicamos esto con el índice "aq." y el estado estándar será la unidad de molalidad.† En casos en que un elemento se encuentra en más de una forma, el ΔH_f° se refiere a la formación del elemento a partir de su forma más estable, consecuentemente, el ΔH_f° del CO_2 es el de la formación a partir de grafito y no del diamante. En la tabla 3 enlistamos los valores de ΔH_f° que usaremos en esta reacción. En el apéndice H aparece una lista más grande.

Problema de ejemplo 8: Calcúlese, de los datos de la tabla 3, el $\Delta H°$ para la reacción

$$C_2H_{6\,g} + Cl_{2\,g} \rightarrow 2CH_3Cl_g$$

Descompongamos esto en una serie de reacciones que incluyan a ΔH_f° como sigue:

i	$C_2H_{6\,g} \rightarrow 2C_{grafito} + 3H_{2\,g}$	$-\Delta H_f^\circ C_2H_{6\,g}$
ii	$2C_{grafito} + 3H_{2\,g} + Cl_{2\,g} \rightarrow 2CH_3Cl_g$	$+2\Delta H_f^\circ CH_3Cl_g$

o, para i + ii,

$$C_2H_{6\,g} + Cl_{2\,g} \rightarrow 2CH_3Cl_g$$
$$\Delta H° = 2\Delta H_f^\circ CH_3Cl_g - \Delta H_f^\circ C_2H_{6\,g} = -18.92 \text{ kcal}$$

† Se supone comportamiento ideal.

En general, ΔH_f° para una reacción es la suma de los ΔH_f° de los productos menos la suma de los ΔH_f° de los reactivos con sus coeficientes apropiados. Para los elementos en su estado normal ΔH_f° es, por supuesto, cero.

Problema de ejemplo 9: Calcúlese el ΔH° para la reacción que ocurre cuando se mezcla HCl dos molal con una cantidad igual de NaOH dos molal. Use los datos de la tabla 3. La ecuación es

$$Na^+_{aq.} + OH^-_{aq.} + H^+_{aq.} + Cl^-_{aq.} \rightarrow Na^+_{aq.} + Cl^-_{aq.} + H_2O_l$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ H_2O_l + \cancel{\Delta H_f^\circ Na^+_{aq.}} + \cancel{\Delta H_f^\circ Cl^-_{aq.}} - \cancel{\Delta H_f^\circ Na^+_{aq.}} - \Delta H_f^\circ OH^-_{aq.} - \Delta H_f^\circ H^+_{aq.} - \cancel{\Delta H_f^\circ Cl^-_{aq.}}$$

$$= -13.70 \text{ kcal}$$

Obsérvese que, como los ácidos y las bases fuertes están 100% disociados, esperaríamos el mismo valor para todos los ácidos y bases fuertes.

Problema de ejemplo 10: Es conocido que $\Delta H^\circ = -10.0$ kcal para la reacción de neutralización

$$HCO^-_{3\,aq.} + OH^-_{aq.} \rightarrow H_2O_l + CO^=_{3\,aq.}$$

Calcular ΔH° para la reacción

$$HCO^-_{3\,aq.} \rightarrow H^+_{aq.} + CO^=_{3\,aq.}$$

Efectuemos la siguiente neutralización en dos etapas:

$$\text{i} \quad HCO^-_{3\,aq.} \rightarrow H^+_{aq.} + CO^=_{3\,aq.} \qquad \Delta H^\circ_{\text{i}}$$

$$\text{ii} \quad H^+_{aq.} + OH^-_{aq.} \rightarrow H_2O_l \qquad \Delta H^\circ_{\text{ii}}$$

Es evidente que la combinación de ΔH para i + ii es -10.0 kcal; por lo tanto, a partir de los resultados del problema anterior, podemos escribir

$$-10.0 \text{ kcal} = \Delta H^\circ_{\text{i}} + \Delta H^\circ_{\text{ii}}$$

ó

$$-10.0 \text{ kcal} = \Delta H^\circ_{\text{i}} + (-13.7 \text{ kcal})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{i}} = +3.7 \text{ kcal}$$

TABLA 3. Entalpías de formación

Sustancia	ΔH_f° (kcal)	Sustancia	ΔH_f° (kcal)
C_g	+171.70	$C_2H_{6\,g}$	−20.24
$CO_{2\,g}$	− 94.05	$C_3H_{6\,g}$ (ciclopropano)	+10.0
H_g	+ 52.1	$AgCl_s$	−30.36
H_2O_g	− 57.80	$(H^+)_{aq.}$	0[a]
H_2O_l	− 68.32	$(OH^-)_{aq.}$	−54.6
HCl_g	− 22.06	$(Ag^+)_{aq.}$	+25.3
$CH_{4\,g}$	− 17.89	$(Cl^-)_{aq.}$	−40.0
CH_3Cl_g	− 19.58	$(HCN)_{aq.}$	+25.2
$C_2H_{4\,g}$	+ 12.40		

[a] Por convención.

† Se supone comportamiento ideal

Así, el calor desarrollado en la neutralización de un ácido débil es menor que el correspondiente a un ácido fuerte en una cantidad igual al calor requerido para la ionización del ácido débil.

Energías de enlace. Desde el punto de vista de la termodinámica, las energías de enlace no son energías de enlace, sino entalpías. Consecuentemente, cuando hablamos de "energías de enlace" para el enlace H—H, estamos hablando realmente del calor que debemos suministrar o la entalpía de la reacción.

$$H_{2\,g} \rightarrow 2H_g \qquad \Delta H^\circ = +104.2 \text{ kcal}$$

Las "energías" de enlace, como ya vimos antes (pág. 156), nos permiten estimar los valores de ΔH° para las reacciones cuando no son asequibles los valores medidos. Normalmente, los valores de ΔH° estimados a partir de las energías de enlace concuerdan bastante bien con los valores medidos de ΔH°. Por ejemplo, en seguida enlistamos los valores de ΔH°_c, para el etano y el metano, calculados a partir de las energías de enlace (pág. 124) y ΔH°_{ex} los obtenidos a partir de sus calores de formación.

$$C_g + 4H_g \rightarrow CH_{4\,g} \qquad \Delta H^\circ_{ex} = -398.0 \text{ kcal}$$
$$\Delta H^\circ_c = -396.0 \text{ kcal}$$
$$2C_g + 6H_g \rightarrow C_2H_{6\,g} \qquad \Delta H^\circ_{ex} = -676.2 \text{ kcal}$$
$$\Delta H^\circ_c = -677.0 \text{ kcal}$$

Sin embargo, en algunos casos no se llega a la concordancia. Considérese, por ejemplo, el ciclopropano:

$$3C_g + 6H_g \rightarrow C_3H_{6\,g} \qquad \Delta H^\circ_{ex} = -817.7 \text{ kcal}$$
$$\Delta H_c = -837.0 \text{ kcal}$$

La discrepancia es suficiente para sugerir que el enlace en el ciclopropano involucra los enlaces C—C y C—H, que son apreciablemente diferente a aquellos que hay en el etano y el metano. Esta diferencia puede asignarse a la deformación del enlace que es requerido en la formación del ciclopropano; si esto es correcto, los datos correspondientes al ciclohexano, con menor deformación de enlace, debe mostrar mejor concordancia. Como se predijo, los valores de ΔH_c y ΔH_{ex} para el ciclohexano difieren en 10 en vez de las 19 kcal encontradas para el ciclopropano.

Variación de ΔH con la temperatura. La entalpía varía con la temperatura de acuerdo con la ecuación

$$\frac{dH}{dT} = nC_P \qquad \text{(presión constante)}$$

Consecuentemente, para calcular el cambio en la entalpía en una sustancia dada cuando se cambia la temperatura desde T_1 a T_2, escribimos

$$\Delta H_{1,2} = n \int_{T_1}^{T_2} C_P \, dT \qquad \text{(presión constante)}$$

Para cálculos precisos debemos tomar en cuenta el hecho de que C_P varía con la temperatura, sin embargo, para nuestros propósitos, generalmente suponemos que C_P es prácticamente constante y escribimos

$$\Delta H_{1,2} = nC_P(T_2 - T_1)$$

Problema de ejemplo 11: El ΔH de vaporización del agua a 0° C, es decir

$$H_2O \text{ (líq., 4.58 mm, 273° K)} \rightarrow H_2O \text{ (gas, 4.58 mm, 273° K)}$$

es +10 726.2 cal. Calcule el $\Delta H°$ de vaporización a 1 atm y 100° C, haciendo las *consideraciones generalmente razonables* de que ΔH para la compresión de un líquido (o sólido) es aproximadamente cero y que el H_2O_g es un gas ideal. También suponga que la capacidad calorífica del agua líquida, C_P = 18.00 cal/grado mol, y que para el agua gaseosa, C_P = 7.96 cal/grado mol, son constantes.

Como $\Delta H°$ es una función de estado, podemos comenzar con el estado inicial, H_2O (líq., 1 atm, 373° K), y llegar al estado final, H_2O (gas, 1 atm, 373° K), por un camino conveniente. Escojamos un camino de varios pasos que sea lo suficientemente sencillo para que en cada uno de éstos podamos calcular ΔH. Tal camino es el que se indica en seguida:

i	H_2O (liq, 1 atm, 373°K) → H_2O (liq, 1 atm, 273°K)	ΔH_{i}
ii	H_2O (líq. 1 atm, 273°K) → H_2O (liq, 4.58 mm, 273°K)	ΔH_{ii}
iii	H_2O (liq, 4.58 mm, 273°K) → H_2O (gas, 4.58 mm, 273°K)	ΔH_{iii}
iv	H_2O (gas, 4.58 mm, 273°K) → H_2O (gas, 4.58 mm, 373°K)	ΔH_{iv}
v	H_2O (gas, 4.58 mm, 373°K) → H_2O (gas, 1 atm, 373°K)	ΔH_{v}

El resultado total del proceso es

$$H_2O \text{ (líq., 1 atm, 373°K)} \rightarrow H_2O \text{ (gas, 1 atm, 373°K)}$$

para estos procesos. Con nuestra suposición ΔH_{ii} es cero, ΔH_{v} también es cero, ya que corresponde a la expansión isotérmica de un gas ideal. Más aún, como se da ΔH_{iii}, la única tarea que queda es calcular ΔH_{i} y ΔH_{iv}. Ellos son

$$\Delta H_{\text{i}} = \int_{373}^{273} C_P(H_2O_l) \, dT = 18(273 - 373) = -1800 \text{ cal}$$

y

$$\Delta H_{\text{iv}} = \int_{273}^{373} C_P(H_2O_g) \, dT = 7.96(373 - 273) = +796$$

Consecuentemente escribimos

$$\begin{aligned} \Delta H° &= \Delta H_{\text{i}} + \Delta H_{\text{ii}} + \Delta H_{\text{iii}} + \Delta H_{\text{iv}} + \Delta H_{\text{v}} \\ &= -1800 + 0 + 10{,}726 + 796 + 0 \\ &= +9{,}722 \text{ cal} \end{aligned}$$

Como los valores medidos de la $\Delta H°$ de vaporización a 100° C es +9 173 cal, la concordancia es bastante satisfactoria en vista de las aproximaciones hechas.

Llamas, explosiones y armas de fuego. En esta sección se intenta obtener estimaciones relativamente burdas de la velocidad de los proyectiles y las temperaturas máximas de las llamas y de las explosiones. Como sólo se desea mostrar el *modus operandi* para manejar estos cálculos, se supondrá que C_P y C_v son constantes. Aunque para pequeños cambios en la temperatura ésta es una buena aproximación, resulta tosca en el caso presente. Para simplificar el procedimiento suponemos que todos los gases producidos en esta reacción (N_2, CO_2 y H_2O) también tienen un C_v de aproximadamente 8.0 en el intervalo de temperaturas que interesa. Si nos referimos a los datos de la pág. 195 encontramos que éste es un valor lógico para temperaturas elevadas.

Problema de ejemplo 12: Calcúlese la máxima temperatura posible para la llama de un mechero Bunsen. Supóngase que el gas es metano puro y que se mezcla anticipadamente con aire suficiente para que la combustión sea completa.

El $\Delta H°$ de la reacción

$$CH_{4\,g} + 2O_{2\,g} \rightarrow 2H_2O_{\,l} + CO_{2\,g}$$

es -212.80 kcal. Sin embargo, a la temperatura de la llama, el agua que se produce será, por supuesto, vapor. Si añadimos a la ecuación anterior lo siguiente:

$$2H_2O_l \rightarrow 2H_2O_g \qquad \Delta H° = +21.04 \text{ kcal}$$

obtenemos

$$CH_{4\,g} + 2O_{2\,g} \rightarrow 2H_2O_g + CO_{2\,g} \qquad \Delta H = -191.76 \text{ kcal}$$

La temperatura máxima posible se obtendrá cuando las 191.76 kcal desprendidas en esta reacción son utilizadas totalmente para calentar a presión constante los 2 moles de H_2O y 1 mol de CO_2 producidos junto con los 8 moles de N_2 arrastrados como parte del aire que suministró el oxígeno. Como $C_P = C_v + R$, usamos 10 cal/° mol como la capacidad calorífica estimada para estos gases.

Consecuentemente, escribimos

$$191{,}760 + 11 \text{ moles} \times 10 \text{ cal/gd mol} \times (T_f - T_i) = 0$$

$$T_f - T_i = \frac{191{,}760}{110} = 1743$$

Así, la temperatura inicial es 300° K, esto dará como 2 040° K para la temperatura máxima observada en un mechero Bunsen es ~1 830° K; con el mezclador más eficiente que hay en un mechero Meker la temperatura máxima es ~2 050° K.

Problema de ejemplo 13: Un fusil de infantería de calibre 0.30 (diámetro de 0.76 cm) con un cañón de 76 cm (30 pulgadas) de largo, dispara una bala que pesa 150 granos (9.72 g). La pólvora en el cartucho ocupa un volumen de ~5 cc y su peso 40 granos (2.59 g). Si la pólvora es nitrocelulosa (abrev. NC) y al detonar reacciona aproximadamente como sigue:

$$C_{24}H_{30}O_{20}(NO_2)_{10\,s} \rightarrow 6CO_{2\,g} + 18CO_g + 10H_2O_g + 5H_{2\,g} + 5N_{2\,g}$$

El ΔE de esta reacción es -960 kcal/mol (1 098 g) de nitrocelulosa. *(a)* Calcúlese la temperatura máxima, T_M, y la presión máxima, P_M, si la detonación ocurre a volumen constante. *(b)* Calcúlese la velocidad máxima de la bala al salir por la boca del cañón, si la expansión de los productos de la detonación ocurre adiabáticamente hasta que la bala sale del cañón.

Parte (a) El calor desprendido en la detonación en un proceso a volumen constante, es igual a ΔE. Para 2.59 g de pólvora esto está dado por

$$2.59\text{ g NC} \times \frac{1\text{ mol NC}}{1098\text{ g NC}} \times \frac{-960\text{ NC}}{1\text{ mol NC}} = -2.26\text{ kcal}$$

Por cada mol de explosivo obtenemos 44 moles de gas; para la cantidad de pólvora usada los moles de producto obtenido son

$$2.59\text{ g NC} \times \frac{1\text{ mol NC}}{1098\text{ g NC}} \times \frac{44\text{ moles gas}}{1\text{ mol NC}} = 0.1038\text{ mol gas}$$

El mayor ascenso de temperatura ocurre si no hay pérdida de calor; cuando esto es cierto,

$$-2\,260\text{ cal} + 0.1038 C_v \Delta T = 0$$

y, si usamos 8.00 cal/grado mol para el valor promedio de C_v, encontramos que $\Delta T = 2\,720°$ C. Si la temperatura inicial es 300° K esto significa que $T_M \sim 3\,020°$ K. Podemos usar la ley del gas ideal para calcular P_M. Consecuentemente,

$$\begin{aligned} P_M \times V &= n \times R \times T_M \\ P_M \times 5 \times 10^{-3} &= 0.1038 \times 0.08206 \times 3020 \\ P_M &= 5145\text{ atm} \end{aligned}$$

Parte (b) El volumen inicial de los gases calientes es 5 cc. El volumen final, cuando se expande para llenar el cañón, se calcula en 40 cc. Suponemos que la fuerza ejercida por los gases es usada totalmente para acelerar la bala. De hecho, parte de este trabajo es también usado para acelerar los productos gaseosos y darle al fusil una reculada. Para tal expansión adiabática, casi reversible, podemos calcular la temperatura final con la fórmula anterior

$$C_v \ln (T_f/T_i) = -R \ln (V_f/V_i)$$

Al sustituir obtenemos

$$8 \ln (T_f/3020) = -2 \ln (40/5)$$

ó

$$T_f = 1\,795° \text{ K}$$

Si consideramos sólo la expansión adiabática, entonces a partir de la primera ley,

$$\Delta E = W = nC_v(T_f - T_M)$$

Por sustitución proporciona $W = -768$ cal. Este es el trabajo disponible para la reculada del fusil, y la velocidad de la bala más los productos de descomposición. Expresado en ergios, es

$$768\text{ cal} \times \frac{10^7\text{ ergs}}{0.239\text{ cal}} = 3.21 \times 10^{10}\text{ ergs}$$

Para un cálculo aproximado ignoramos la energía de la reculada y suponemos que el trabajo anterior es usado totalmente para acelerar la bala a una velocidad de salida del cañón. Para la conservación de la energía escribimos

$$\tfrac{1}{2}Mc^2 = 3.21 \times 10^{10}\text{ (g cm}^2\text{ seg}^{-2}) = (\tfrac{1}{2})9.72\text{ g } c^2$$

ó

$$c = 0.81 \times 10^5\text{ cm/seg}$$

Generalmente, la velocidad de salida del cañón se expresa en pies por segundo, usando los factores de conversión obtenemos

$$\frac{0.81 \times 10^5 \text{ cm}}{\text{seg.}} \times \frac{1 \text{ pie}}{30 \text{ cm}} = 2700 \text{ pies/seg.}$$

A pesar de la naturaleza aproximada de estos cálculos, ésta es una buena estimación; la velocidad de salida del cañón para este fusil es de 2 849 pies/seg.

PROBLEMAS

1. *(a)* Cinco moles de un gas ideal, a 30° C y ocupando un volumen de 100 litros se expansionarán hasta 150 litros isotérmica y reversiblemente. Calcular el trabajo, hecho en kilocalorías y en litros atmósfera. *Resp.* −1.22 kcal; −50.4 litros atm.

(b) Partiendo del mismo estado inicial, la misma cantidad de gas se expansiona a presión constante hasta el mismo volumen final del caso anterior. La capacidad calorífica del gas (C_p) por mol a presión constante es $\frac{5}{2}R$. ¿Cuál es la temperatura final del gas? ¿Cuánto trabajo se efectúa y cuánto calor se absorbe?

(c) Partiendo del mismo estado inicial el mismo gas se expansiona adiabática y reversiblemente hasta 150 litros. ¿Cuál es la temperatura final del gas y el trabajo efectuado ($C_v = \frac{3}{2}R$)?

(d) El mismo gas es enfriado a una temperatura final igual a la encontrada en *(c)* a volumen constante. ¿Cuál es la pérdida de calor? Si se logra la misma temperatura por enfriamiento a presión constante, ¿cuál es el calor perdido?

2. El punto de ebullición del alcohol metílico es 64.65° C, y el calor de vaporización es de 262.8 cal cm^{-1} cuando se evapora el líquido a la presión de 1 atm. Calcular la parte del calor de evaporación debido solamente al paso del estado líquido a vapor y excluyendo cualquier trabajo externo, suponiendo que el vapor se comporta como un gas ideal. Desprecie el volumen del líquido. *Resp.* 7.74 kcal mol^{-1}.

3. Supongamos que el alcohol metílico tiene una capacidad calorífica promedio de 12.0 cal $grado^{-1}$ mol^{-1} para el líquido. Calcular el calor de vaporización a 84°C cuando la presión de vapor es 2 atm. Ver el problema 2. *Resp.* 8.2 kcal mol^{-1}.

4. *(a)* Calcular el ΔE y el ΔH cuando se calienta 1 mol de alcohol metílico desde 65° C hasta 84° C a una presión constante a 1 atm. $C_p = 12.0$ cal $grado^{-1}$ mol^{-1} (gas ideal).

(b) La entalpía estándar de 1 mol de alcohol metílico al estado de vapor a 65°C es −46.7 kcal. Calcular la entalpía a 84° C y 1 atm.

5. Un cilindro para gas contiene 200 moles de un gas ideal monoatómico. El gas inicialmente a 0° C y 100 atm se expande hasta que la presión es 1.00 atm. (i) Si la expansión es adiabática y reversible, ¿cuál es la temperatura final? (ii) Si la expansión es isotérmica y reversible, ¿cuánto calor fluye al cilindro? (iii) Si la expansión es isotérmica e irreversible ($P_e = 1$ atm), ¿cuánto calor fluye al cilindro?

(b) Haga una lista de valores, en calorías, de ΔE, W, H y Q en las partes (i), (ii) y (iii) de *(a)*.

★ 6. El gas del problema 5 se expansiona adiabáticamente tanto como se pueda contra una presión constante de 1 atm. ¿Cuál es la temperatura final del gas?

★ 7. El gas del problema 5 se comprime adiabática e irreversiblemente por una presión externa de 100 atm desde la temperatura y la presión final del problema 6 hasta el punto en donde se equilibren las presiones externa e interna. ¿Cuál es la temperatura cuando se alcanza este equilibrio?

★ 8. Cuando un automóvil choca repentinamente con un abultamiento en la carretera, el aire de las llantas (neumáticas) se comprime mediante un proceso que se considera adiabático. Si la

presión salta momentáneamente desde 2 atm hasta 2.2 atm, calcule el aumento en la temperatura si la inicial es 27° C. Suponga a $C_v = \frac{5}{2}R$.

9. Una bala de plomo de 10 g, a una temperatura de 25° C con una velocidad de 84 000 cm/seg, choca contra una roca. La energía cinética se convierte totalmente en calor retenido por la bala. ¿Llegará a la temperatura de fusión (= 327° C)? (C_p plomo = 0.03 cal/g° K).

10. Una nave espacial de 1 000 kilogramos hecha de níquel y viajando a 28 800 kilómetros, regresa a la atmósfera de la Tierra. La temperatura inicial de la nave espacial es 0° C, y el c_p del níquel es ~0.10 cal/g° K. Supóngase que toda la energía cinética perdida se convierte en calor; como el 10% del calor producido es retenido por la nave espacial. ¿Cuál es la temperatura final de la nave espacial? ¿Llegará a su punto de fusión? (El punto de fusión del níquel es 1 453° C.)

11. El nitrógeno es un gas ideal con un C_v cercano a $\frac{5}{2}R$. Calcular ΔE, W, Q y ΔH para cada uno de los procesos siguientes:

(a) La expansión isotérmica reversible de 2 moles de gas a 273° K desde un volumen inicial de 44.8 litros hasta un volumen de 89.6 litros.

(b) La expansión adiabática reversible de 2 moles de gas desde un volumen de 44.8 litros a 273° K hasta un volumen de 89.6 litros seguida por el calentamiento a volumen constante hasta que la temperatura final es 273° K.

(c) La expansión adiabática irreversible de 2 moles, de gas a 273° K y 1 atm contra una presión externa de 0 atm hasta que el volumen final es 89.6 litros, seguido, si es necesario, por calentamiento a volumen constante hasta 273° K.

12. Suponiendo que el nitrógeno es un gas ideal con $C_v = \frac{5}{2}R$. Calcúlense ΔE, ΔH, Q y W para cada uno de los procesos siguientes:

(a) La compresión adiabática reversible de 2 moles de gas inicialmente a 100° C y 1 atm hasta que el volumen final sea 22.4 litros.

(b) La compresión isotérmica reversible de 2 moles de gas inicialmente a 100° C y 1 atm hasta que el volumen final sea de 22.4 litros, seguido por calentamiento a volumen constante hasta la temperatura final de *(a)*.

★ 13. El helio a una presión de 2 200 libras/pulg², que es la presión en un tanque comercial, se deja expansionar en una tubería con diámetro interior muy grande, que funciona como un túnel de viento. Suponga que la expansión es esencialmente adiabática contra una presión externa inicial de 1 atm. Si la temperatura inicial del gas comprimido es 300° K, ¿cuál es la temperatura máxima en el túnel de viento?

★ 14. La parte superior de un cilindro de acero conteniendo gas y pesando 40 kg se rompe. El tanque contiene 300 moles de helio a una presión de 2 000 lbs/pulg². Si suponemos que ocurre una expansión adiabática reversible y el 1% del trabajo se usa para acelerar el cilindro, ¿cuál es la velocidad resultante del tanque? ¿Es esto una exageración o una subestimación? ¿Por qué? (Desprecie el peso de la pieza rota.)

15. Una muestra de 990 cc de nitrógeno *sólido* se encierra en un cilindro a 1 000 atm y 63° K. Si la presión externa desciende hasta 1 atm, el nitrógeno sólido se expansiona y ocupa un volumen de 1 000 cc. La densidad del nitrógeno sólido a 63° K es 1.03 g/cm³ a 1 atm, y C_v es aproximadamente 6 cal/° mol. Si la expansión hecha contra una presión externa de 1 atm es adiabática, ¿cuál es el cambio de temperatura en el nitrógeno sólido?

16. Calcule la temperatura máxima alcanzada por la llama de metano si se mezcla antes con una cantidad estequiométrica de oxígeno puro en lugar de aire (ver el ejemplo 12).

17. La presión máxima alcanzada al disparar un cañón de 15 pulgadas (37 cm) es de 2 730 kg/cm². Calcule la densidad de la carga (gramos de pólvora por unidad de volumen) si el proceso usado en el ejemplo 13 es válido.

18. Los calores de combustión del benceno y del ciclohexano líquido son −782.3 y −937.8 kcal, respectivamente. Con los datos de la tabla 2, calcular el $\Delta H°$ de la reacción $C_6H_{6\,l} + 3H_{2\,g} \rightarrow C_6H_{12\,l}$.

19. Con los datos del problema anterior y los de la tabla 2 calcule el calor de formación de $C_6H_{6\,l}$ y $C_6H_{12\,l}$.

20. El calor de formación del octano $C_8H_{18\,g}$, es -49.82 kcal. Calcular el calor de formación a partir de las energías de enlace.

21. La nave espacial del problema 10 está cubierta con un material que se evapora arriba de 100° C. Si este material X, tiene un peso molecular de 18 y se conoce lo siguiente:

$$X_s \rightarrow X_g \qquad \Delta H = +10\,000 \text{ cal}$$

¿cuánto de X se necesita para que la temperatura nunca pase de 100° C? Supóngase que una una vez que se llega a 100° C el calor se usa para evaporar X.

22. El calor de neutralización del HCN es -2.9 kcal. Calcular el $\Delta H°$ para la reacción

$$HCN_{aq.} \rightarrow H^+_{aq.} + CN^-_{aq.}$$

con estos datos y los de la tabla 3 calcule ΔH°_f de CN^-.

23. Con los datos de la tabla 3 calcule $\Delta H°$ para las reacciones

(*a*) $\quad Ag_s + H^+_{aq.} \rightarrow Ag^+_{aq.} + \frac{1}{2}H_{2\,g}$

(*b*) $\quad Ag_s + H^+_{aq.} + Cl^-_{aq.} \rightarrow \frac{1}{2}H_{2\,g} + AgCl_s$

24. ¡El ozono explota! Calúlese la temperatura máxima para esta explosión. Calcúlense las capacidades caloríficas, suponiendo que la contribución vibración es nula. Ver los datos del ejemplo 4.

25. Usense los datos del apéndice para contestar estas preguntas:

(a) ¿Pueden el nitrógeno y el oxígeno del aire combinarse explosivamente con desprendimiento del calor?

(b) ¿Se podrá cambiar el $CS_{2\,g}$ con el aire para formar SO_2 y CO_2 con un desprendimiento de calor?

(c) Si el $H_2O_{2\,l}$ reacciona para formar oxígeno y agua, ¿se desprende calor?

(d) El compuesto ClO_2 explota cuando se descompone en sus elementos. Como en muchas explosiones, esto involucra el desprendimiento de calor. ¿Cuánto?

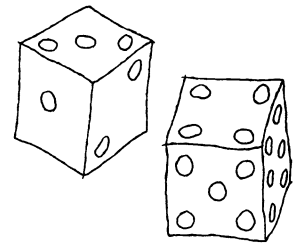
(e) El CO y H_2 se pueden combinar para formar CH_3OH. Escriba la ecuación balanceada para esto, sabiendo que también se produce agua líquida. ¿Se desprende calor?

(f) ¿Es la reacción $CO_{2g} + H_{2g} \rightarrow H_2O_g + CO_g$ exotérmica?

26. Suponga que se usan 2.59 g de $H_2O_{2\,l}$, en el cartucho del ejemplo 13 y al ocurrir la detonación se producen H_2O y O_2 con un C_v promedio de 8.0. ¿Cuáles serán la T_M, P_M, y la velocidad de salida de la bala? Añadiendo un catalizador se puede descomponer el H_2O_2 que todavía es usada como combustible para cohetes.

27. Una mezcla encerrada de $2H_2$ y O_2 explota. ¿Cuál es la temperatura máxima?

12



Segunda y tercera leyes de la termodinámica

INTRODUCCION

Cuando se efectúa una reacción se puede preguntar: ¿hasta qué grado se ha completado? ¿Debemos responder a esta pregunta con la experimentación directa, o puede la termodinámica proporcionar la respuesta? Si la termodinámica consistiera sólo en la primera ley, ésta no proporcionaría la respuesta. No todos los cambios que concuerdan con la primera ley de la termodinámica son posibles. Para desarrollar un principio que conteste a nuestras preguntas debemos mirar más allá de la primera ley; a este propósito, consideremos algunos cambios que concuerdan con ella, pero que nunca ocurren.

SEGUNDA LEY

Bases de la segunda ley. Veamos dos sistemas: A, la temperatura T_A y B, a la temperatura T_B, que es menor que T_A. Encerremos cada sistema en su propia caja negra con sólo un canal de calentamiento, y luego unamos los dos canales de calentamiento de modo que la combinación forme un solo sistema. Si no hay flujo de calor Q de o hacia el medio ambiente, significa que, para los sistemas combinados, $Q = 0$, ó $Q_A = -Q_B$, en donde Q_A y Q_B son los flujos de calor que entran a A y a B, respectivamente. La primera ley se satisface estipulando que el flujo de calor hacia (o de) B es igual al flujo de calor de (o hacia) A; así podemos tener $Q_A > 0$, ó $Q_A = 0$, ó $Q_A < 0$. No obstante, estos experimentos revelan que, cuando $T_A > T_B$, se enfría ($Q_A < 0$) y B se calienta ($Q_B > 0$); en otras palabras, el calor fluye espontáneamente de una temperatura alta a una temperatura baja.†

El párrafo anterior se puede resumir como sigue. *Un proceso en el que se transfiere calor desde un depósito a otro a temperatura más alta sin que se produzca ningún otro efecto, es imposible.* Si *no hubiera otro efecto,* se llevaría el sistema a

† Esta afirmación no excluye los sistemas de refrigeración en que el calor es bombeado de una temperatura baja a una temperatura más alta. Tal proceso no es espontáneo; si desconectamos el refrigerador, ocurre el flujo de calor espontáneo y el refrigerador se calienta.

través de un ciclo sin efectuar un trabajo. De acuerdo con la primera ley, podríamos hacer fluir una cantidad definida de calor de un depósito a temperatura más baja siempre y cuando todo fluyera hacia el depósito a la temperatura más alta. Sin embargo, el enunciado anterior, explícitamente prohíbe tal proceso: por lo que dicho enunciado es un *nuevo* principio que dice que aunque ciertos procesos concuerdan con la primera ley, son imposibles.

Volvamos ahora a otro proceso que también concuerda con la primera ley, pero que nunca ocurre. Ya hemos establecido que podemos convertir trabajo en calor. Recordemos que si se presiona un taladro en movimiento contra la varilla conductora (pág. 309), una determinada cantidad de trabajo es convertida en calor sin ningún otro efecto. Al final de este proceso se ha efectuado una cantidad de trabajo W_0, como lo muestra la nueva posición de las pesas; más aún, ha fluido una cantidad equivalente de calor Q_0 y la temperatura T_f del sistema es ahora mayor que la temperatura inicial T_i. ¿Podemos así invertir este proceso y regresar las pesas a sus posiciones originales? Sí podemos, usando un sistema intermediario que consista en un gas ideal a la temperatura T_i, encerrado en una caja negra con un canal de trabajo y uno de calentamiento. Si conectamos este canal de calentamiento al del sistema original, fluye una cantidad de calor Q_0, al sistema intermediario; el gas se expansiona isotérmicamente y efectúa una cantidad equivalente de trabajo W_0. Este trabajo se puede utilizar con un sistema de poleas, para regresar las pesas a sus posiciones iniciales; con lo que el calor, Q_0, es reconvertido en trabajo W_0. Sin embargo, hay una diferencia profunda entre la conversión de trabajo en calor y la conversión de calor en trabajo. Cuando se convirtió trabajo en calor, éste fue el único cambio que ocurrió. Cuando nuevamente se convirtió el calor en trabajo, esta conversión se efectuó y el sistema intermediario, el gas ideal, se quedó en estado de expansión. Podemos resumir esto como sigue: *Un proceso en el que el calor se convierte totalmente en trabajo sin producir* **ningún otro efecto,** *es imposible. De nuevo, si no hubiera otro efecto* podríamos efectuar un ciclo en el sistema. Cuando especificamos *sin producir ningún otro efecto,* nos referimos no sólo al sistema, sino también al medio ambiente, v. gr., el sistema intermediario del ejemplo anterior. De acuerdo con la primera ley, podemos convertir calor en trabajo, y tal proceso se observa, por ejemplo, en la expansión isotérmica de un gas. Sin embargo, por lo visto anteriormente, se establece que tales procesos son imposibles sin producir ningún otro efecto. Este principio ya está sentado al comienzo de la página anterior.

Las consecuencias del último enunciado son evidentes siempre que consideremos un proceso real. Por ejemplo, durante el regreso, a la atmósfera, la energía cinética de un satélite artificial es consumida en forma de trabajo contra la fricción de la atmósfera. Este trabajo se manifiesta en forma de calor. Supongamos que se pudiera proporcionar un depósito para almacenar el calor así liberado. La cantidad de trabajo requerido para reponer la energía cinética al satélite sería exactamente igual a la cantidad de energía almacenada como calor. ¿Podemos convertir totalmente de nuevo este calor almacenado en trabajo el cual se pueda usar luego para reponer la energía cinética al satélite? Esto no sería una violación de la primera ley, ya que sólo estamos cambiando una forma de energía en otra. La experiencia nos dice que no

podemos dar al satélite la energía cinética requerida mediante calentamiento, así que utilicemos este calor para mover una máquina de vapor. Supóngase, por ejemplo, que esta máquina trabaja comprimiendo un resorte gigante, y que todo el trabajo almacenado en el resorte se usa para acelerar el satélite. Aun con el mejor diseño posible, encontramos que no todo el calor almacenado en nuestro depósito puede convertirse en trabajo con la máquina de vapor; una parte es convertida en trabajo; pero otra es cedida al medio ambiente que está más frío. El aislamiento no corrige esta falla; es algo inherente a la naturaleza el que no se pueda tomar calor de un depósito y, mediante algún proceso cíclico, convertirlo totalmente en trabajo. El trabajo, una vez que se ha convertido en calor, nunca puede recuperarse totalmente con ninguna máquina real.

Los dos enunciados anteriores que resumen nuestra experiencia, encierran un principio que está más allá de la primera ley y son enunciados de la segunda

La segunda ley: †

Enunciado A: *No es posible realizar un proceso en el que se transfiera calor desde un depósito a una temperatura menor a otro depósito a mayor temperatura, sin que intervenga* **ningún otro efecto.**

Enunciado B: *No es posible convertir totalmente el calor de un depósito en trabajo sin producir ningún otro efecto.* Para estar seguros de que no hay otros efectos, debemos llevar el sistema a través de un ciclo. Examinemos ahora un ciclo que nos capacitará para formular la segunda ley en la forma de una ecuación de modo que podamos aplicarla.

El ciclo de Carnot. El ciclo más famoso usado para examinar las implicaciones de la segunda ley fue ideado hace más de un siglo por Carnot. En el ciclo general de Carnot, mostrado en la fig. 1, el sistema experimenta una expansión isotérmica a T_H, $1 \rightarrow 2$, seguida de una expansión adiabática, $2 \rightarrow 3$; regresando al estado inicial a través de una compresión isotérmica a T_L, $3 \rightarrow 4$, seguida por una compresión adiabática, $4 \rightarrow 1$. El proceso requiere que cada paso se lleve a cabo reversiblemente; entonces cada Q y W para el ciclo inverso tiene signo opuesto al del ciclo directo.

Como tratamos con un proceso cíclico escribimos $\Delta E_c = Q_c + W_c = 0$ ó $-W_c = Q_c$, en donde el índice c representa un ciclo. Para el camino mostrado, Q_c está dada por

$$\begin{aligned} Q_c &= Q_{1\rightarrow 2} + Q_{2\rightarrow 3} + Q_{3\rightarrow 4} + Q_{4\rightarrow 1} \\ Q_c &= Q_H \quad + 0 \quad + Q_L \quad + 0 \end{aligned}$$

El trabajo neto efectuado sobre el sistema es el área blanca de la fig. 1, con signo negativo o

$$W_c = W_{1\rightarrow 2} + W_{2\rightarrow 3} + W_{3\rightarrow 4} + W_{4\rightarrow 1}$$

† Los enunciados *A* y *B* son expresiones alternas de un solo principio. En otras palabras, cualquiera de ellas es suficiente para desarrollar todas las consecuencias de la segunda ley. Por supuesto, esto significa que, si *B* es cierta, *A* debe ser cierta y viceversa. En la pág. 359 mostraremos que *A* se deduce de *B*.

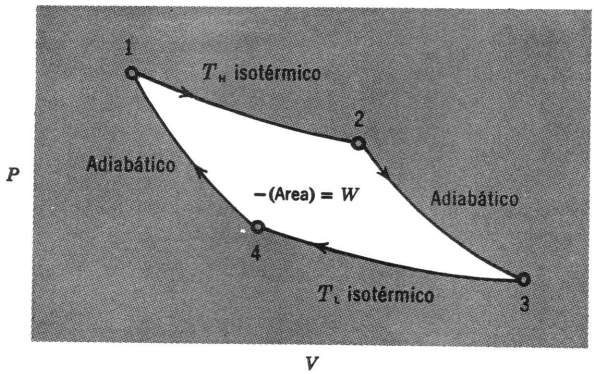


Fig. 1. Ciclo reversible de Carnot.

y, de acuerdo con la primera ley, $-W_c = Q_H + Q_L$. Así el sistema efectúa un trabajo sobre el medio ambiente ($W_c < 0$) en igual cantidad al calor *neto* absorbido. Todo el calor absorbido por el sistema desde un depósito a T_H no se convierte en trabajo; algo del calor es "rechazado" hacia el depósito a (T_L ($Q_L < 0$). La fracción de Q_H convertida en trabajo se llama la eficiencia de un ciclo de Carnot ε, y puede calcularse partiendo de la ecuación

$$\frac{-W_c}{Q_H} = \epsilon = \frac{Q_H + Q_L}{Q_H}$$

la cual puede escribirse nuevamente como

$$\frac{W_c}{Q_L} = \frac{\epsilon}{1 - \epsilon}$$

Como el ciclo es reversible, la misma ecuación es aplicable al proceso inverso. Pero en éste todos los signos de esta ecuación están invertidos, el trabajo se efectúa sobre el sistema ($W_c > 0$), el calor es absorbido desde el depósito a T_L ($Q_L > 0$) y rechazado hacia el depósito a T_H. Ahora el sistema funciona como una máquina refrigeradora y se efectúa trabajo *sobre* el sistema para bombear calor desde una temperatura baja hacia una temperatura alta.

Ahora probemos que la eficiencia de un ciclo de Carnot es la misma para cualquier sistema que esté operando *reversiblemente* entre dos depósitos de calor a T_H y T_L. Primero consideremos un par de sistemas que funcionan con los mismos depósitos de calor, dejemos que todas las cantidades pertinentes al sistema de referencia no lleven el signo prima ($'$), v. gr., ε, y, aquéllos del sistema que se ensaya lleven signos prima, v. gr., ε'. Si se puede encontrar que cualquiera de los dos sistemas tienen diferentes eficiencias, siempre podemos escoger como sistema de referencia al más eficiente con lo que $\varepsilon > \varepsilon'$. [Demuéstrese a usted mismo que esto también significa que $\varepsilon/(1 - \varepsilon) > \varepsilon'/(1 - \varepsilon')$.] Dejemos que el sistema de refe-

rencia se desplace hacia adelante y el sistema que se ensaya se desplace hacia atrás. Escogemos el sistema que se ensaya para que tenga un tamaño tal que $-Q_L = Q_L'$; en otras palabras, el calor rechazado por el sistema de referencia es absorbido por el sistema que se ensaya, por lo que el depósito a T_L, ni gana ni pierde calor. Partiendo de las ecuaciones para la eficiencia y

$$-Q_L = Q_L'$$

escribimos

$$\frac{-W_c}{\epsilon/(1-\epsilon)} = \frac{W_c'}{\epsilon'/(1-\epsilon')}$$

Si $\varepsilon/(1-\varepsilon)$ es mayor que $\varepsilon'/(1-\varepsilon')$, la ecuación anterior se satisface sólo si $-W_c > W_c'$ o $-W_c - W_c' = -(W_c + W_c') > 0$. Como $-(W_c + W_c') > 0$, el trabajo es efectuado por el sistema combinado, pero no se gana ni se pierde calor en el depósito a T_L. Esto significa que en este ciclo doble el calor de un depósito a T_H se convierte totalmente en trabajo sin ningún otro efecto. Por la segunda ley esto es imposible; por lo tanto, nunca encontraremos dos sistemas reversibles con $\varepsilon > \varepsilon'$, y todos los sistemas de ciclos de Carnot reversibles deben tener la misma eficiencia.

La eficiencia de un ciclo de Carnot debe depender de T_H y T_L y en vista de lo anterior, si podemos establecer esta relación para cualquier sistema, será cierta para todos. Consecuentemente, examinemos el ciclo de Carnot para un sistema sencillo, un mol de un gas ideal monoatómico, con la esperanza de descubrir la relación de ε con T_H y T_L. Para el calor absorbido en la expansión y compresión isotérmica y reversible escribimos (pág. 321)

$$Q_H = RT_H \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{y} \quad Q_L = RT_L \ln \frac{V_4}{V_3} = -RT_L \ln \frac{V_3}{V_4}$$

Las ecuaciones que relacionan las expansiones adiabáticas reversibles a la temperatura y el cambio en volumen (pág. 321) especifican que

$$\ln \frac{V_3}{V_2} = -\frac{3}{2} \ln \frac{T_L}{T_H} \quad \text{y} \quad \ln \frac{V_1}{V_4} = -\frac{3}{2} \ln \frac{T_H}{T_L}$$

La suma de estas dos ecuaciones con transposición proporciona

$$\ln (V_3/V_4) = \ln (V_2/V_1);$$

Por lo que

$$Q_L = -RT_L \ln (V_3/V_4) = -RT_L \ln (V_2/V_1).$$

La eficiencia viene a ser

$$\epsilon = \frac{Q_H + Q_L}{Q_H} = \frac{RT_H \ln (V_2/V_1) - RT_L \ln (V_2/V_1)}{RT_H \ln (V_2/V_1)}$$

ó $\varepsilon = (T_H - T_L)/T_H$. Entonces, ésta es la fórmula para la eficiencia de un ciclo de Carnot, en cualquier sistema.

Entropía. La entropía, S, es una función de estado definida por la ecuación

$$dS = \frac{\delta Q_{\rightarrow}}{T}$$

donde el subíndice $\rightarrow$ indica un proceso reversible. Para calcular la entropía siempre escogemos primero un camino reversible y calculamos $\delta Q_{\rightarrow}/T$. A este respecto, la relación ΔS a Q es similar a la relación de ΔH a Q derivada en la pág. 326, en donde encontramos que $\Delta H = Q$ sólo para un camino a presión constante $P_e = P$.

Ahora demostraremos que ΔS es una función de estado, primero, para un camino que comprende un ciclo de Carnot, después para cualquier camino. Para cualquier ciclo de Carnot, en el que todo el flujo de calor es reversible, podemos escribir

$$\frac{T_H - T_L}{T_H} = \frac{Q_H + Q_L}{Q_H}$$

Por multiplicación cruzada y transposición resulta

$$Q_H T_H - T_L Q_H = Q_H T_H + Q_L T_H \quad \text{or} \quad Q_H T_L + Q_L T_H = 0.$$

Si dividimos esta ecuación entre $T_H T_L$, obtenemos

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

Así, para caminos constituidos por fragmentos del mismo ciclo de Carnot (fig. 1), encontramos

$$\Delta S \text{ ciclo} = \Delta S_{1,2} + \Delta S_{2,3} + \Delta S_{3,4} + \Delta S_{4,1} = 0$$

$$\Delta S \text{ ciclo} = \frac{Q_H}{T_H} + 0 + \frac{Q_L}{T_L} + 0 = 0$$

y para los dos caminos $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, encontramos

$$\Delta S_{1,2,3} = \frac{Q_H}{T_H} = -\frac{Q_L}{T_L} = \Delta S_{1,4,3}$$

Ahora consideremos el cambio A a B para los caminos A,A_1,A_2,A_3,B y A,B_1,B_2,B de la fig. 2 que constan de segmentos adiabáticos e isotérmicos que no se combinan para dar un ciclo de Carnot sencillo. Siempre podemos dividir tal par de caminos en varios ciclos de Carnot, v. gr., A,A_1,B_2,B_1 y A_2,A_3,B,B_2. Lo averiguado en el párrafo anterior muestra que para el primer ciclo $\Delta S_{A,A_1} + \Delta S_{A_1,A_2} + \Delta S_{A_2,B_2} = \Delta S_{A,B_1} + \Delta S_{B_1,B_2}$, y para el segundo ciclo $\Delta S_{A_2,A_3} + \Delta S_{A_3,B} = \Delta S_{A_2,B_2} + \Delta S_{B_2,B}$. Si sumamos estas dos ecuaciones obtenemos

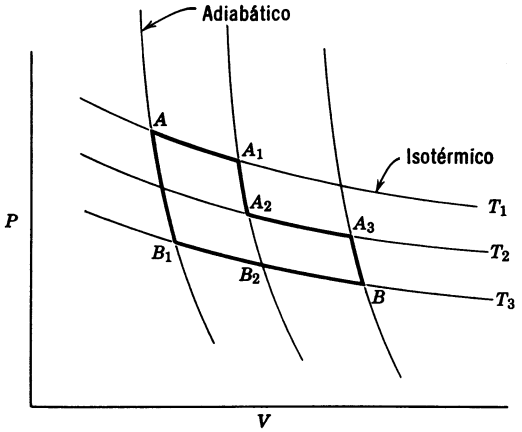


Fig. 2. Cambios isotérmicos-adiabáticos.

$$\Delta S_{A,A_1} + \Delta S_{A_1,A_2} + \Delta S_{\overline{A_2,B_2}} + \Delta S_{A_2,A_3} + \Delta S_{A_3,B}$$
$$= \Delta S_{A,B_1} + \Delta S_{B_1,B_2} + \Delta S_{\overline{A_2,B_2}} + \Delta S_{B_2,B}$$

Para calcular $\Delta A_{A,B}$ por cualquier camino sólo necesitamos considerar los caminos isotérmicos y encontramos

$$\Delta S_{A,B} = \frac{Q_{A\to A_1}}{T_1} + \frac{Q_{A_2\to A_3}}{T_2} = \frac{Q_{B_1\to B}}{T_3}$$

Así, cualquier camino constituido por segmentos adiabáticos e isotérmicos proporciona el mismo valor para $\Delta S_{A,B}$. Se obtiene el mismo resultado con el mismo argumento para *cualquier* camino reversible constituido por segmentos isotérmicos y adiabáticos (ver, por ejemplo, fig. 3). Por lo tanto, encontramos que $\Delta S_{A,B}$ es independiente de los segmentos adiabáticos e isotérmicos del camino y así escribimos

$$\Delta S_{A,B} = \sum \frac{Q_{i\,r}}{T_i}$$

en donde T_i y $Q_{i\,r}$ son la temperatura y el flujo reversible de calor en un determinado segmento isotérmico.

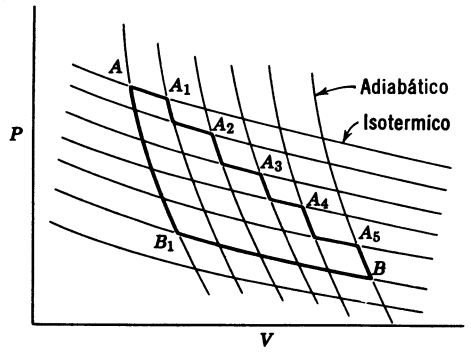


Fig. 3. Cambios isotérmicos-adiabáticos.

Ahora consideremos cualquier camino reversible entre A y B tal como el mostrado en la fig. 4. Podemos llegar a este camino por una secuencia de cambios adiabáticos e isotérmicos tal como se muestra. Cuando más pequeñas hagamos las secuencias de los cambios isotérmicos y adiabáticos, más nos aproximaremos al camino verdadero. En el límite, donde Q_r en cada camino isotérmico se hace infinitesimal, no habrá diferencia entre la secuencia y el camino original. De esta manera, se puede calcular el ΔS para cualquier camino de acuerdo con el párrafo anterior, esta ΔS será independiente del camino. Así, en el límite

$$\Delta S_{A,B} = \sum_i \frac{\delta Q_{i,r}}{T_i} = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T}$$

ó

$$T dS = \delta Q_r$$

Finalmente, enunciamos que la forma más general de la expresión matemática de la segunda ley es $dS \geqslant \delta Q/T$ *para cualquier cambio infinitesimal, la igualdad es válida para un cambio reversible.* Demostraremos la desigualdad sólo para procesos isotérmicos que involucren trabajo del tipo PdV. En general, $\delta Q = dE + P_e dV$ y, para el mismo cambio infinitesimal efectuado reversiblemente $\delta Q_r = dE + P\,dV$. Ahora, dividamos entre T y restemos la primera ecuación de la segunda:

$$\frac{\delta Q_r}{T} - \frac{\delta Q}{T} = dS - \frac{\delta Q}{T} = \frac{(P - P_e)\,dV}{T}$$

en donde P_e es la presión externa en un cambio irreversible. Para una expansión $(P - P_e) > 0$ y $dV > 0$; para una compresión $(P - P_e) < 0$ y $dV < 0$. En cualquier caso $(P - P_e)\,dV > 0$; por lo tanto $dS - \delta Q/T > 0$ ó $dS > \delta Q/T$, para cualquiera de estos cambios irreversibles.

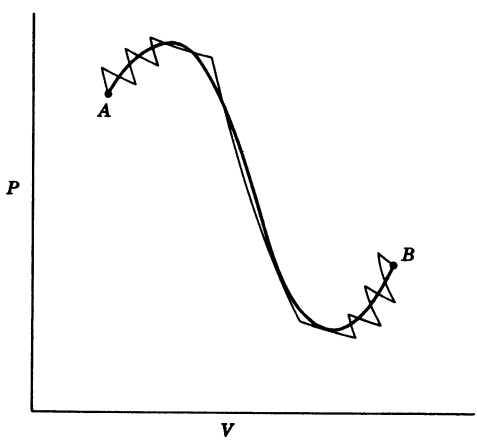


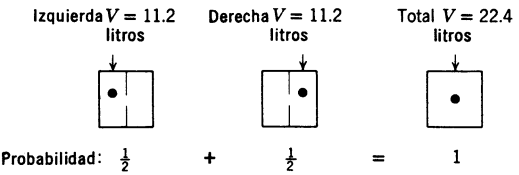
Fig. 4. Reducción del camino AB a segmentos isotérmicos y adiabáticos.

ENTROPIA Y PROBABILIDAD

Termodinámica y mecanismo. La termodinámica, sus leyes y aplicaciones se basan en observaciones experimentales. Dado un diagrama indicador de un sistema, que pueda ser determinado experimentalmente, podemos derivar cualquiera de las consecuencias de la primera ley descritas en el capítulo anterior. En otras palabras, al tratar la termodinámica de los gases ideales, no es necesario reconocer que un gas está constituido por moléculas o que la presión es una consecuencia de la energía cinética molecular. Para aplicar la termodinámica no necesitamos conocer el mecanismo, es decir, el comportamiento molecular, que produce las propiedades observadas en un sistema.

A pesar de que la confianza otorgada a la primera ley surge de su independencia del mecanismo, todavía encontramos cómodo relacionar la energía de un gas ideal al comportamiento molecular. A su vez, *aunque* podemos trabajar y usar la segunda ley sin referirnos al mecanismo, es algo desconcertante para la mayoría de nosotros conocer cómo se relaciona con el comportamiento molecular. Para remediar parcialmente esta ansiedad, proporcionaremos en esta sección una interpretación molecular de la entropia de un gas ideal monoatómico.

Probabilidad molecular. Para principiar, consideremos una molécula de helio encerrada en una caja de 22.4 litros, como se muestra en el diagrama siguiente. Supongamos que fuera posible fotografiar la caja con una cámara mágica que



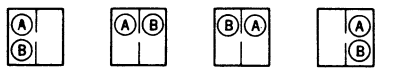
mostrara exactamente en dónde está esta molécula en el momento en que se tomó la fotografía. Por lo tanto, la fotografía podría mostrar a la molécula momentáneamente en la mitad izquierda de la caja, o en la mitad derecha. Supongamos que la caja es uniforme; no hay diferencia física entre el lado izquierdo y el lado derecho. ¿Cuál es la posibilidad —la probabilidad— de encontrar la molécula en la mitad izquierda de la caja cuando se toma la fotografía? La probabilidad de encontrar la molécula en la mitad izquierda de la caja es $\frac{1}{2}$, ya que este lado de la caja constituye la mitad del volumen total. La posibilidad de encontrar la molécula en el lado derecho también es $\frac{1}{2}$. La posibilidad de encontrar la molécula en alguna parte del volumen total de la caja es, por lo tanto, la suma de estos dos valores, como se muestra en el diagrama. Designemos a la probabilidad de que la molécula esté en el lado izquierdo de la caja como Y_{izq} y al volumen correspondiente por V_{izq}. Entonces

$$Y_{izq} = \frac{V_{izq}}{V_{total}} = \frac{11.2 \text{ litros}}{22.4 \text{ litros}} = \frac{1}{2}$$

$$Y_{\text{der}} = \frac{V_{\text{der}}}{V_{\text{total}}} = \frac{11.2 \text{ litros}}{22.4 \text{ litros}} = \frac{1}{2}$$

Así hay dos posibilidades: la molécula puede estar en el lado izquierdo o en el lado derecho y la suma de estas dos probabilidades es la unidad.

Ahora ponemos dos moléculas en la caja y las marcamos como A y B. Tenemos cuatro estados posibles, como se muestra en el diagrama siguiente.



La posibilidad de encontrar A en el lado izquierdo es $\frac{1}{2}$ y la posibilidad de encontrar B también es $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$.

Ahora obsérvese que esto no es lo mismo que la probabilidad para un molécula $(\frac{1}{2})$ elevado a la potencia (N) el número de moléculas presentes, que es 2:

$$\left(\frac{1}{2}\right)^N = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{4}$$

El mismo razonamiento se aplica a cada uno de los otros estados, por lo que cada uno tiene la misma probabilidad y la suma es la unidad.

Ahora pongamos en toda la caja un mol grado de helio, $N = 6 \times 10^{23}$ moléculas. Entonces

$$Y_{\text{izq}} = (V_{\text{izq}}/V_{\text{total}})^N$$
$$Y_{\text{izq}} = (11.2 \text{ litros}/22.4 \text{ litros})^{6 \times 10^{23}}$$
$$Y_{\text{izq}} = (1/2)^{6 \times 10^{23}}$$

Generalizando, la relación de las probabilidades de encontrar el gas en dos volúmenes diferentes (V_1 y V_2) es

$$\frac{Y_2}{Y_1} = \left(\frac{V_2/V_{\text{total}}}{V_1/V_{\text{total}}}\right)^N = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$$

La expansión de un gas. Supongamos que un gas está separado por una división eliminable y el compartimiento izquierdo contiene 1 mol de gas helio. Si se quita la división, ¿por qué se expansiona el gas para llenar toda la caja? Podemos pensar sobre esto en términos de la probabilidad. Con la división abierta, la posibilidad de encontrar una molécula en el lado izquiedo de la caja es $\frac{1}{2}$; la posibilidad de encontrar en toda la caja es 1. Así, la posibilidad de encontrar todas las moléculas en la mitad izquierda de la caja $(\frac{1}{2})^{6 \times 10^{23}}$, mientras que la de encontrar el gas que llena toda las caja es $(1)^{6 \times 10^{23}}$. La relación del último con respecto al primero es:

$$\frac{\text{Probabilidad de que el gas esté en toda la caja}}{\text{Probabilidad de que el gas esté en la mitad izquierda}} = \frac{(1)^{6\times10^{23}}}{(\frac{1}{2})^{6\times10^{23}}}$$

$$= 2^{6\times10^{23}} \cong 10^{10^{23}}$$

Aquí, en el último término, "redondeamos" este gran número como una potencia de diez (el símbolo $\cong$ significa "aproximadamente igual a").

Por lo tanto, el estado final de distribución uniforme es más probable que el estado inicial de contracción en la mitad izquierda por un factor que, si se escribe con números, sería aproximadamente 1 seguido de cien sextillones de ceros. Podemos empezar a escribir este número en una máquina, pero necesitaríamos papel en cantidad suficiente para cubrir la superficie total de la Tierra más de 100 veces. Así vemos en términos de probabilidad pura cuán grande es el impulso que lleva un mol de gas de la mitad izquierda de la caja a toda ella. Con la misma lógica, se vislumbra la oportunidad pequeñísima para que alguna vez el gas se contraiga al lado izquierdo, dejando un vacío en el derecho. Si esperáramos lo suficiente, quizá podríamos algún día observar a un gas concentrándose en una esquina de su caja. ¡Pero es muy *probable* que tuviéramos que esperar durante un tiempo muy largo! Hay dos maneras de permitir la expansión de este gas helio desde un volumen pequeño hasta uno más grande. Podemos quitar la división repentinamente y dejar que el gas se precipite en el volumen extra; o podemos colocar el gas en un cilindro con un pistón como el expuesto en la sección previa, y entonces dejar que el pistón ascienda gradualmente, por lo que la expansión se efectúa *reversiblemente;* en el último caso, el gas que se expansiona realiza un trabajo contra el pistón en la parte superior del cilindro y absorbe calor en el fondo, en donde el recipiente térmico se pone en contacto con el gas. En el primero —el de la expansión repentina— la reacción física se produce verdaderamente; el gas se precipita casi explosivamente en el espacio vacío, porque el factor de probabilidad es muy grande y no hay factor de energía que lo desplace; esencialmente tenemos un gas ideal sin fuerzas represoras que actúen entre las moléculas. Este cambio no se puede producir en la dirección opuesta mediante un pequeño cambio en las condiciones; es irreversible. Sin embargo, en el último caso, el trabajo realizado contra el pistón equilibra el factor de probabilidad, por lo que la "reacción" se produce reversiblemente. Fácilmente podemos ver que el trabajo hecho o el aumento en la energía potencial de los pesos equilibra el factor de probabilidad; si se aumenta un poco el peso, el pistón desciende y restituye el gas a su volumen original y, por lo tanto, a su probabilidad original.

Pero ¿cómo podemos comparar los cambios de probabilidad y de energía en las mismas unidades para poder decir, partiendo de su magnitud, cuándo se equilibran exactamente? El trabajo realizado nos proporciona la pista cuando se expansiona 1 mol de gas. Tomemos el logaritmo natural de ambos miembros de la expresión que relaciona las probabilidades a la relación de volumen para el gas ideal.

$$\ln (Y_2/Y_1) = \ln (V_2/V_1)^N$$

Usando las propiedades de los logaritmos, podemos escribir

$$\ln (Y_2/Y_1) = N \ln (V_2/V_1)$$

Ahora multiplicamos ambos miembros por k, la constante de los gases para una molécula. Como $k = R/N$, la ecuación puede escribirse como

$$k \ln (Y_2/Y_1) = kN \ln (V_2/V_1) = R \ln (V_2/V_1)$$

Ahora recordemos que $RT \ln (V_2/V_1)$ es el flujo reversible de calor cuando el gas va desde V_1 hasta V_2; por lo tanto,

$$\Delta S_{1,2} = Q_{1\to 2}^{r}/T = R \ln (V_2/V_1) = k \ln (Y_2/Y_1)$$

Así vemos que el cambio de entropía que se definió originalmente como $Q_{1\to 2}/T$, de hecho es la *medida logarítmica* de la probabilidad del cambio. Derivamos esta relación usando un gas ideal como ejemplo, pero la ecuación que relaciona la entropía (S) a la probabilidad (Y) es cierta universalmente:†

$$S = k \ln Y$$

Así, a cualquier temperatura dada, podemos tener una cantidad medida de "la probabilidad del empuje" que tiende a llevar al sistema desde un estado al otro multiplicando el cambio en entropia por la temperatura absoluta a la cual ocurre el cambio de estado. Este producto, $T\Delta S_{1,2}$, juega un papel muy importante en el estudio de reacciones tanto físicas como químicas. Por ejemplo, en la evaporación de 1 mol de agua a 100° C y 1 atm como se mostró en la fig. 5, el efecto de atracción entre las moléculas de agua y la presión sobre el vapor es para acercar las moléculas entre sí, es decir, condensar el vapor, y la medida cuantitativa de esta tendencia a condensarse es el valor de ΔH, el cambio en entalpia, que para este proceso es 9 713 cal. Por otra parte, el estado de vapor con su mayor volumen es mucho más probable que el estado líquido y, consecuentemente, hay una probabilidad que empuja al líquido a pasar al estado de vapor. La medida cuantitativa de esta probabilidad de empuje hacia la expansión es $T\,\Delta S = 9\,713$ cal. Como el empuje para expandirse es igual a la tendencia a contraerse, el vapor y el líquido están en equilibrio a 1 atm y 100° C. Podemos llegar a esta conclusión en una forma cuantitativa porque expresamos "la energía del jalón" y la entropia del "empuje" en las mismas unidades, es decir, *calorías* y, por lo tanto, podemos calcular directamente la diferencia entre estas dos cantidades.

Cambios irreversibles. Todos los cambios que hemos estudiado hasta ahora, han sido reversibles, en los que la presión en el sistema está equilibrada sustancialmente por la presión externa. Mientras que éste sea el caso, cualquier expansión del gas

† Algunas veces la ecuación se escribe como $S = k \ln Y + c$, en donde c es una constante. Como en cualquier cambio c se cancela, esto también se expresa como $\Delta S_{1,2} = k \ln (Y_2/Y_1)$.

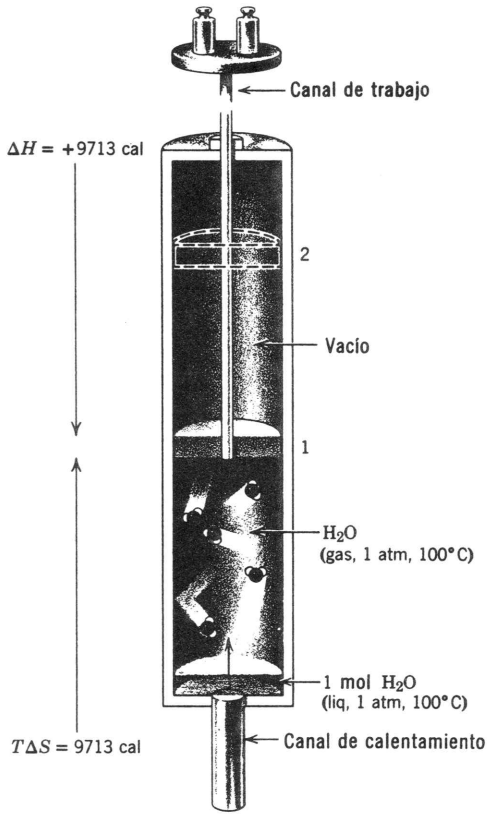


Fig. 5. Evaporación del agua.

se produce contra la fuerza máxima posible y efectúa el máximo trabajo posible. En otras palabras, en una expansión reversible el gas convierte todo el empuje probable en trabajo; como el trabajo realizado es el mismo que la entrada de calor al gas, este flujo de calor, $Q_{1\to 2}^{r}$, es igual al empuje probable $T\,\Delta S_{1,2}$.

Ahora imagínese que dejamos que 1 mol de gas a TPE se expanda isotérmicamente hasta un volumen de 44.8 litros. Anteriormente vimos que, si el gas está trabajando contra la máxima fuerza posible y la presión externa P_e es igual a la presión interna P, el trabajo reversible $W_{1\to 2}^{r}$ es -376 cal y $Q_{1\to 2}^{r} = +376$ cal. Pero supóngase que no se utiliza todo el potencial del gas para realizar trabajo: si en lugar de variar P_e de 1 atm a $\frac{1}{2}$ atm, en tal forma que P_e siempre sea igual a P, fijamos P_e a $\frac{1}{2}$ atm. Entonces el trabajo realizado en este cambio irreversible es $-P_e(V_2 - V_1) = -(\frac{1}{2})22.4 = -11.2$ litros atm $= -271$ cal, y, de acuerdo con la primera ley, $Q_{1\to 2}^{i} = \Delta E_{1,2} - W_{1\to 2}^{i} = (0) - (-271 \text{ cal}) = +271$ cal.

En las dos expansiones que acabamos de examinar, los estados inicial y final fueron los mismos: por lo que $\Delta S_{1,2}$, una función de estado, debe ser la misma. Esto es razonable, ya que el empuje probable es el mismo en ambas expansiones. La dife-

rencia en $Q_{1\to2}$ se origina debido a que en la expansión irreversible utilizamos sólo parte del empuje en el gas. Así, en general, podemos escribir

$$T\,\Delta S_{1,2} = Q_{1\to2} + I_{1\to2}$$

En esta ecuación, $I_{1\to2}$ representa la irreversibilidad, la porción del empuje probable que se pierde cuando se efectúa un cambio irreversible. Para la expansión reversible la $I_{1\to2} = 0$; de donde

$$\Delta S_{1,2} = (+376)/273 = 1.38 \text{ E.U.}$$

Para la expansión irreversible en la que P y P_e están sólo parcialmente equilibradas, $I_{1\to2} = 105$ cal. Si P_e fuera cero, el desequilibrio sería total, $I_{1\to2}$ sería 376 cal y $Q_{1\to2}$ sería cero.

Debido a la naturaleza de $I_{1\to2}$, este empuje inutilizado siempre es positivo o cero. Esto significa que, aunque TdS puede ser igual a δQ, nunca puede ser menor. Por esta razón, a menudo se escribe la relación anterior como

$$T\,dS \geqslant \delta Q$$

en donde $\geqslant \delta Q$ quiere decir igual o mayor que δQ. Para un cambio reversible la igualdad es cierta; para un cambio irreversible, es cierta la desigualdad.

Cambios espontáneos. Imagínese que un sistema termodinámico en un determinado estado se aísla repentinamente, separándolo del mundo exterior. ¿Qué es lo que determina los cambios que ocurren espontáneamente, es decir, en ausencia de estímulos o restricciones exteriores? Tal sistema sólo puede cambiar de un estado menos probable a otro estado más probable. *En un sistema aislado aumenta la probabilidad de un cambio espontáneo.* Pero la entropia está relacionada logarítmicamente con la probabilidad; si aumenta la probabilidad, aumenta la entropia. *Por lo tanto, para cualquier cambio espontáneo en un sistema aislado,*

$$dS > 0$$

Sin embargo, supongamos que el estado inicial es tal que el sistema se halla en su estado más probable. Entonces nunca observaremos ningún cambio; el sistema está en equilibrio. Por lo que podemos enunciar nuestra conclusión como sigue:

Para un sistema aislado, $dS \geqslant 0$

El símbolo $>$ se aplica siempre que un cambio ocurre espontáneamente; el símbolo de igualdad se aplica si el sistema está en equilibrio.

En nuestra descripción del comportamiento de las moléculas en una caja dividida reconocimos que el "gas" constituido por dos moléculas (un sistema microscópico) podría ocasionalmente encontrarse totalmente en el lado izquierdo de la caja con un vacío en el lado derecho. Pero si el gas se compone de 10^{10} moléculas o más (un sistema macroscópico), nunca encontraremos todas las moléculas en el lado izquierdo de la caja, en otras palabras, aunque puedan ocurrir fluctuaciones pequeñas, un sistema macroscópico, aislado, nunca cambia espontáneamente a un estado apreciablemente menos probable.

Die Energie der Welt ist konstant; die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu."
(Clausius)

En la vida diaria existen incontables ejemplos de la ley del aumento de probabilidad o entropia. Tómese un paquete de naipes; colóquense todos los naipes rojos en la mitad superior del paquete y todos los naipes negros en la mitad inferior; luego barájense los naipes. A menos que se realice un milagro, el resultado de barajarlos será una nueva distribución de los naipes rojos y negros en los que todos quedan mezclados desordenadamente. Sólo hay un estado en el que todos los naipes rojos están arriba y todos los naipes negros abajo. Hay aproximadamente 10^{16} formas de distribución al azar de negros y rojos. Por lo tanto, la distribución al azar es más probable al grado de que es casi perfectamente cierto que, barajando, nunca tendremos arriba todos los naipes rojos y abajo todos los naipes negros del paquete.

APLICACIONES DE LA ENTROPIA

Reacciones y entropia. Con algunas restricciones experimentales podemos expresar en forma diferente la segunda ley de modo que sea un enunciado positivo en vez de uno negativo. Dicho enunciado es valioso no sólo porque nos dice qué reacciones son permisibles sino también nos expresa, finalmente, hasta qué punto la termodinámica favorece las reacciones que ocurren. Para este propósito, diseñamos nuestro aparato de modo que sea posible el flujo de calor entre el sistema y su medio ambiente, *pero no hay flujo de calor de o hacia el resto del universo.* La combinación de sistema y medio ambiente, lo cual constituye un sistema adiabático particular, tiene una entropia $S_T = S + S_0$, en donde S es la entropia del sistema y S_0 es la entropia del medio ambiente; consecuentemente, para la combinación escribimos la segunda ley como sigue:

$$dS_T \geqslant \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{o} \quad dS + dS_0 \geqslant 0 \text{ (adiabático)} \tag{1}$$

en donde la igualdad es cierta sólo para un cambio reversible. Ahora cualquier cambio reversible, v. gr., la expansión isotérmica se logra originando un desbalanceo infinitesimal en la presión y/o la temperatura del sistema así como las condiciones del medio ambiente; además, el cambio en un sistema dado o la reversibilidad del mismo, dependen del signo del desbalanceo infinitesimal introducido. En otras palabras, si despreciamos el desbalanceo infinitesimal, el cambio que se observa *no está*

determinado por las condiciones iniciales del sistema y su medio ambiente: *para un proceso reversible el cambio no es espontáneo.* Por otra parte, en un cambio irreversible, v. gr., la expansión isotérmica libre, los cambios infinitesimales en la presión y la temperatura no tienen efecto apreciable en la naturaleza del cambio.

El cambio observado está determinado por las condiciones iniciales del sistema más la del medio ambiente: *para un proceso irreversible el cambio es espontáneo. Así, la desigualdad de la Ec. 1 se observa en todos los cambios espontáneos.* Lo que es más, aun para cambios espontáneos totales siempre podemos arreglar que en el *medio ambiente* $dS_0 = \delta Q_{0\rightarrow}^{r}/T$.

¿Qué sucede cuando una reacción se lleva a cabo espontáneamente? Inicialmente, la entropia del sistema y el medio ambiente aumenta a medida que ocurre el cambio. Sin embargo, a medida que pasa el tiempo, la reacción comienza a disminuir y finalmente llega a un estado en que ya no cambia con el tiempo. Cuando esto ocurre, la entropía ya no cambia; decimos que el sistema está en equilibrio y que se mantiene la igualdad.

La entropia y la energía son diferentes clases de funciones de estado. Si un sistema y su medio ambiente se aíslan del resto del universo, su energía no puede aumentar. Por otra parte, la entropía sí aumenta, y esta entropía no proviene del exterior de la caja, sino que es generada por un cambio espontáneo.

A pesar de que la segunda ley nos dice lo que ocurrirá, no nos dice la rapidez con que se hará. Por ejemplo, se puede demostrar termodinámicamente que los diamantes bajo las condiciones ordinarias se convertirán en grafito. Pero todos nosotros sabemos que en el sentido práctico "los diamantes son eternos"... ¿Representa esto una falla de la segunda ley? No. Un diamante se transformará en grafito al correr del tiempo, pero no en una vida o en un milenio. La entropia es la flecha del tiempo, no su vector. Se puede usar para decirnos qué sucederá eventualmente en el futuro, pero no nos determina la flecha. La segunda ley especifica qué ocurrirá; otros factores indican la rapidez de una reacción permisible. Entonces, en sentido práctico, ¿cuál es la utilidad de la segunda ley? Sus requisitos sobrepasan todos los otros; si la segunda ley es desfavorable para una reacción, ésta nunca ocurrirá espontáneamente. Así, encontramos que, *bajo condiciones ordinarias* la reacción del grafito para formar diamante no es permisible, y consecuentemente no tiene sentido intentar sintetizar diamante a partir del grafito. Por otra parte, el análisis muestra que las presiones *muy elevadas* favorecen termodinámicamente la formación de diamantes a partir del grafito. Ahora tenemos una oportunidad. Aun si la formación del diamante no ocurre fácilmente bajo estas condiciones, ahora tiene sentido buscar un catalizador que acelere la reacción ya que ésta es impedida sólo por factores no termodinámicos. Aplicando este razonamiento, en 1954, se sintetizaron diamantes a partir de grafito.

En conclusión, podemos resumir lo anterior como sigue:

(a) La termodinámica nos dice qué reacciones son imposibles.

(b) La termodinámica nos dice qué reacciones ocurrirán con el tiempo y hasta qué punto ocurrirán.

(c) La termodinámica *no nos* dice la rapidez de una reacción posible.

Reacciones espontáneas. En el desarrollo de las relaciones que gobiernan la entropía usamos sólo el enunciado *B* de la segunda ley. Ahora demostraremos que la Ec. (1) requiere que también sea cierto el enunciado A. Considérense dos cuerpos *A* y *B* a las temperaturas T_A y T_B ($<T_A$), respectivamente. Para propósitos de aplicar la desigualdad citada en la sección anterior, tratamos a *A* como el sistema y a *B* como el medio ambiente. Como suponemos que no hay flujo neto de calor hacia el interior o hacia el exterior del resto del mundo, escribimos para un cambio infinitesimal $\delta Q_A + \delta Q_B = 0$; $\delta Q_A = -\delta Q_B$. En otras palabras, cualquier flujo de calor hacia *B* es compensado por el flujo de calor que proviene de *A*. Para calcular entropías debemos calcular el flujo de calor de un camino reversible, no obstante que el camino verdadero sea irreversible. Para hacerlo, consideremos la situación cuando el flujo de calor, δQ_A está entre *A* y un depósito externo de calor, infinitesimalmente diferente de T_A; suponiendo que δQ_B es también suministrado por un depósito *externo* de calor a T_B y δQ_A es igual a $-\delta Q_B$, todavía no habrá flujo neto de calor hacia el interior o hacia el exterior de $A + B$. Sin embargo, como el flujo de calor ocurre en un proceso reversible, podemos escribir

$$\frac{\delta Q_A}{T_A} = dS_A \quad \text{y} \quad \frac{\delta Q_B}{T_B} = dS_B$$

Ahora, consideremos este mismo flujo de calor en un proceso espontáneo originado por la puesta en contacto de *A* con *B*. Si cada cuerpo está encerrado en un volumen constante δQ_A y δQ_B son funciones de estado, y se logra el mismo cambio de estado por este proceso irreversible que por el reversible, entonces los valores de dS_A y dS_B son los mismos que los encontrados en el cambio reversible. Para el proceso irreversible (espontáneo) se cumple la Ec. (1); por lo tanto:

$$dS_A + dS_B > 0 \quad \text{ó} \quad \frac{\delta Q_A}{T_A} + \frac{\delta Q_B}{T_B} > 0$$

pero $-\delta Q_A = +\delta Q_B$; por lo tanto:

$$\frac{\delta Q_A}{T_A} - \frac{\delta Q_A}{T_B} = \delta Q_A\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right) > 0$$

Como $T_A > T_B$ el término entre paréntesis es negativo; así, δQ_A también debe ser negativo. Esto significa que el calor fluye espontáneamente desde *A*, a temperatura más alta, hasta *B*, a temperatura más baja, como lo requiere la segunda ley. (El argumento es más amplio cuando V_A y V_B varían, pero se llega al mismo resultado.)

Calculemos el aumento en entropía a medida que T_B se aproxima a su valor final T_f. Por sencillez, suponemos que tenemos un mol de *A* y uno de *B* y ambos tienen la misma capacidad calorífica C_v. Para el calentamiento a volumen constante, $\delta Q = +nC_v dT$ y la diferencial del cambio de entropía está dada por $dS = nC_v(dT/T)$. El cambio total de entropía $\Delta S_{i,f}$, cuando se calientan o se enfrían *n* moles de cualquier material a volumen constante está dado por la integración

$$\Delta S_{i,f} = \int_{T_i}^{T_f} dS = \int_{T_i}^{T_f} nC_v \frac{dT}{T} = nC_v \int_{T_i}^{T_f} d(\ln T)$$

$$\Delta S_{i,f} = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} \qquad \text{(volumen constante)}$$

[Para el calentamiento o enfriamiento a presión constante se obtiene una ecuación similar: $\Delta S_{i,f} = nC_p \ln (T_f/T_i)$ (presión constante).] Con la ayuda de la ecuación para volumen constante encontramos que, en cualquier etapa de la reacción,

$$\Delta S_B = C_v \ln \frac{T_{B_f}}{T_{B_i}} \quad \text{y} \quad \Delta S_A = C_v \ln \frac{T_{A_f}}{T_{A_i}}$$

Para el cambio total de entropía, por supuesto, $\Delta S_T = \Delta S_A + \Delta S_B$.

La figura 6 muestra una gráfica de ΔS_A, ΔS_B y ΔS_T contra T_B. Para ser específicos escogemos $T_{Bi} = 100$ y $T_{Ai} = 200$. Al comenzar, a medida que B se calienta, ΔS_B es positivo y ΔS_A es negativo, pero la suma, ΔS_T, es positiva. De acuerdo con la segunda ley, en cualquier punto entre $T_B = 100$ y $T_B = 150$, ΔS_T se vuelve más positivo al calentar aún más B. Sin embargo, al llegar a $T_B = 150°$ C, como la temperatura ya no puede cambiar más; si lo hiciera, la S_T disminuiría y esto está prohibido. Así, la segunda ley nos dice qué cambio ocurre (B se calienta, A se enfría) y la amplitud del cambio (tanto B como A se aproximan a 150° K).

Problema de ejemplo 1: A 100° C el vapor de agua a 1 atm está en equilibrio con el líquido. Dados:

H_2O (líq, 1 atm, 373° K) $\rightarrow$ H_2O (gas, 1 atm, 373° K) $\Delta H = 9\,713$ cal

Calcular ΔS para este sistema y su medio ambiente.

Como $\Delta S = Q^r_{\rightarrow}/T$, sólo necesitamos observar que ΔH representa $Q^r_{\rightarrow}$ para un camino a presión constante, y escribimos

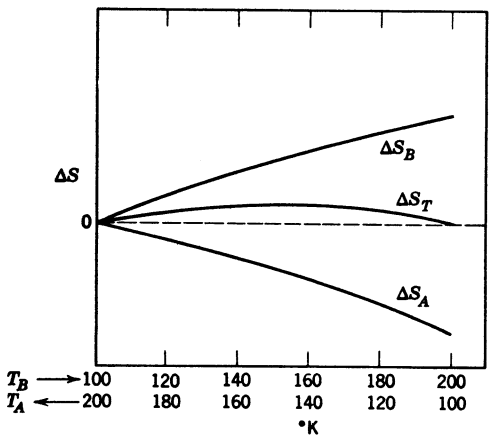


Fig. 6. Cambio de entropia durante la transformación.

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{9713 \text{ cal}}{373°\text{K}} = 26.04 \text{ cal/gd}$$

Como tratamos con un proceso reversible, $\Delta S_T = \Delta S + \Delta S_0 = 0$ o ΔS_0, el cambio de entropia en el medio ambiente es -26.04 cal/grado.

Problema de ejemplo 2: La capacidad calorífica a presión constante del agua es: C_p vapor 7.96 cal/mol °K y C_p líquido 18.00 cal/mol °K. Con base en los datos del ejemplo anterior, calcular ΔS para la transformación H_2O (líq, 1 atm, 273° K) $\rightarrow$ H_2O (gas, 1 atm, 273° K). Calcular ΔS_0 para el medio ambiente y demostrar que esta transformación no ocurre espontáneamente.

Para este problema escogemos la siguiente combinación de pasos hipotéticos, cada uno de los cuales es reversible:

(i) H_2O (liq, 1 atm, 273°K) $\rightarrow$ H_2O (liq, 1 atm 373°K)
(ii) H_2O (liq, 1 atm, 373°K) $\rightarrow$ H_2O (gas, 1 atm, 373°K)
(iii) H_2O (gas, 1 atm, 373°K) $\rightarrow$ H_2O (gas, 1 atm, 273°K)

Podemos calcular ΔS_{i} y ΔS_{iii} a partir de las fórmulas dadas anteriormente. Consecuentemente,

$$\Delta S_{\text{i}} = 18.00 \ln \frac{373}{273} = 18.00 \times .3121 = +5.62 \text{ cal/gd}$$

$$\Delta S_{\text{iii}} = 7.96 \ln \frac{273}{373} = 7.96 \times (-0.3121) = -2.48 \text{ cal/gd}$$

Como para esta ecuación:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{i}} + \Delta S_{\text{ii}} + \Delta S_{\text{iii}}$$
$$\Delta S = 5.62 + 26.04 + (-2.48) \text{ cal/gd.}$$
$$\Delta S = 29.18 \text{ cal/deg}$$

en donde ΔS_{ii} viene del ejemplo 1. Para calcular ΔS_0 primero calculamos ΔH como sigue:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{i}} + \Delta H_{\text{ii}} + \Delta H_{\text{iii}}$$
$$\Delta H = 18.00 (373 - 273) + 9713 + 7.96 (273 - 373)$$
$$\Delta H = 10{,}717 \text{ cal}$$

Ahora, ΔH es la misma independientemente del camino, aun si llevamos a cabo el proceso a 273° K obtendremos el mismo ΔH. Podemos hacer reversible al flujo de calor en el medio ambiente con $Q_{0\rightarrow}^{r} = -10\,717$ cal. Consecuentemente para ΔS_0 obtenemos

$$\Delta S_0 = \frac{-10{,}717}{273} = -39.26 \text{ cal/gd}$$

De lo que se sigue:

$$\Delta S_T = \Delta S_0 + \Delta S = -39.26 + 29.18 = -10.08$$

Como $\Delta S_T > 0$ para cualquier cambio posible, esta transformación es imposible. Por otra parte, el proceso inverso ocurriría espontáneamente.

Problema de ejemplo 3: Calcúlese el cambio de entropia para el cambio siguiente:

2 moles (gas, 2 atm, 273° K) $\rightarrow$ 2 moles (gas, 1 atm, 273° K)

El primer paso es siempre calcular Q para un camino reversible. Conocemos que para una expansión isotérmica

$$Q_{i,f} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

por lo tanto, en general:

$$\Delta S_{i,f} = \frac{Q_{i,f}}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \qquad \text{expansión isotérmica}$$

Como, para un cambio isotérmico, $P_f V_f = P_i V_i$, lo anterior se puede escribir como

$$\Delta S_{i,f} = nR \ln \frac{P_i}{P_f} \qquad \text{expansión isotérmica}$$

Podemos aplicar cualquiera de los dos cambios anteriores y obtenemos

$$\Delta S = nR \ln 2 = 2 \times 1.987 \times 2.303 \log 2 \text{ cal/gd} = +2.755 \text{ cal/gd}$$

Problema de ejemplo 4: Demuéstrese que el cambio

$$2 \text{ moles (gas, 2 atm, 273° K)} \rightarrow 2 \text{ moles (gas, 1 atm, 273° K)}$$

llevado a cabo irreversiblemente contra una presión externa de 1 atm es espontáneo.

La entropía para esta transformación acaba de calcularse y encontramos que $\Delta S = 2.755$. Para demostrar que el cambio es espontáneo debemos mostrar que se cumple la ecuación siguiente:

$$\Delta S_T = \Delta S + \Delta S_0 \geqslant 0$$

Consecuentemente, debemos calcular ΔS_0. Como la presión externa no es cero, hay flujo de calor hacia el gas desde el medio ambiente, y esto lo especifica la primera ley:

$$\Delta E = 0 = Q - P\Delta V$$

$$Q = 22.4 \text{ atm} \times \frac{24.2 \text{ cal}}{\text{atm}} = +542 \text{ cal}$$

Cuando ocurre esta transformación, hay flujo de calor desde el medio ambiente ($Q_0 = -542$ cal). Como el cambio es isotérmico, el medio ambiente está a 273°K; por lo tanto, el flujo de calor desde el medio ambiente es reversible y

$$\Delta S_0 = \frac{-542}{273} \text{ cal/gd} = -1.99 \text{ cal/gd}$$

Consiguientemente, $\Delta S_T = 2.76 - 1.99 = +0.77$ cal/gd. y, como el resultado es mayor que cero, el cambio es espontáneo.

Problema de ejemplo 5: La transformación

$$H_2O \text{ (líq, } P \text{ atm, 273°K)} \rightarrow H_2O \text{ (gas, } P \text{ atm, 273°K)}$$

representa un sistema en equilibrio para una presión P llamada presión de vapor. Supóngase que el cambio de entropía y el flujo de calor son despreciables cuando se comprime el líquido. A partir de los datos dados en el ejemplo 2 calcúlese la presión de vapor a 273° K.

Primero debemos observar que en el equilibrio la transformación es reversible; por lo tanto, para un sistema en el equilibrio $\Delta S_T = 0$. Ahora calculemos ΔS para esta reacción.

Para hacer esto, descompongamos la reacción en los siguientes pasos:

(i) H_2O (líq, P atm, 273°K) → H_2O (líq, 1 atm, 273°K)
(ii) H_2O (líq, 1 atm, 273°K) → H_2O (gas, 1 atm, 273°K)
(iii) H_2O (gas, 1 atm, 273°K) → H_2O (gas, P atm, 273°K)

Calculamos ΔS como sigue

$$\Delta S = \Delta S_{\text{i}} + \Delta S_{\text{ii}} + \Delta S_{\text{iii}}$$

y

$$\Delta S = 0 + 29.18 + R \ln 1/P.$$

Hemos hecho uso de *(a)* la aproximación de que $\Delta S_i = 0$; *(b)* el resultado del ejemplo 2 (ΔS_{ii}); *(c)* la ecuación general para el cambio de entropía con la presión.

Ahora calculemos ΔS_0 por medio de Q_0. Para hacerlo observamos que anteriormente hemos encontrado que ΔH en la vaporización a 273° K y 1 atm es 10 717 cal. La entalpia no cambia a medida que cambia la presión del gas, y la entalpía de un líquido es casi independiente de la presión. Así ΔH es casi la misma para esta evaporación a P atm que para la evaporación a 1 atm. Entonces, en este proceso, Q_0 es todavía −10 717 cal y $\Delta S_0 = -39.26$ cal/grado.

Ahora, para un sistema en equilibrio (reversible), escribimos

$$\Delta S_T = \Delta S + \Delta S_0 = 0$$
$$[+29.18 + R \ln (1/P)] + (-39.26) = 0$$

ó

$$R \ln P = -10.08$$
$$1.987 \times 2.303 \log P = -10.08$$

$$P = 6.4 \times 10^{-3} \text{ atm} = 4.8 \text{ mm}$$

El valor observado de la presión de vapor a 273° K es 4.6 mm. En vista de las aproximaciones hechas aquí y en el ejemplo 2, la concordancia es satisfactoria. Este ejemplo demuestra cómo se puede utilizar la Ec. (1) no sólo para especificar si una transformación puede ocurrir, sino también la magnitud de la misma; en esta transformación, la evaporación del agua prosigue hasta que la cantidad de vapor presente es suficiente para ejercer una presión de 4.6 mm.

ENERGIA LIBRE

Reacciones a presión y temperatura constantes. Aunque siempre podemos determinar por aplicación de la Ec. (1), si una reacción se efectúa y hasta qué grado ocurre, es más complicado si se considera el medio ambiente, lo mismo que la reacción. Sería más directo considerar sólo la reacción por sí misma. Esto lo podemos hacer cuando tratamos con reacciones que interactúan con el medio ambiente de un modo específico; entonces, no se requiere ninguna otra consideración sobre el medio ambiente.

Como se señaló en los capítulos anteriores, la mayoría de los químicos están interesados en reacciones que ocurren a presión constante, generalmente a presión atmosférica. Más aún, si excluimos las muy rápidas, la mayoría de las reacciones ocurre a la temperatura del medio ambiente. Así, es muy importante restringirnos

a reacciones en las que las presiones y temperaturas externas e internas son iguales y constantes. Para comenzar, escribimos, Ec. (1):

$$\Delta S_0 + \Delta S \geqslant 0$$

Para una reacción isotérmica podemos hacer $Q^0_{\rightarrow}$ reversible y escribimos

$$\frac{Q_0}{T} + \Delta S \geqslant 0$$

pero, como $Q_0 = -Q_{\rightarrow}$,

$$\frac{-Q_{\rightarrow}}{T} + \Delta S \geqslant 0 \quad \text{o} \quad -Q_{\rightarrow} + T\Delta S \geqslant 0$$

Ahora, ya que las presiones y temperaturas externas e internas son iguales y constantes, $Q_{\rightarrow} = \Delta H$; por lo tanto:

$$-(\Delta H - T\Delta S) \geqslant 0$$

Ahora es conveniente definir una nueva funsión de estado, G, llamada energía libre de Gibbs. La ecuación que la define es

$$G \equiv H - TS \qquad \textit{(energía libre de Gibbs)}$$

Para un proceso a temperatura constante escribimos

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \textit{(T constante)}$$

Con esta definición podemos escribir una nueva desigualdad como

$$-\Delta G \geqslant 0$$

ó

$$\Delta G \leqslant 0 \qquad \textit{(T y P constantes)} \qquad (2)$$

Como antes, cuando el sistema ha llegado a un estado que no cambia con el tiempo, es decir, está en equilibrio, encontramos la igualdad; para que un cambio sea espontáneo debemos tener una desigualdad.

Aunque ambos llevan a la misma conclusión, el criterio de energía libre para el cambio (Ec. 2) es fundamentalmente diferente del criterio de entropia (Ec. 1). Primero, mientras que la entropía busca un máximo cuando ocurre el cambio, la energía libre busca un mínimo. Segundo, con la Ec. (2) enfocamos nuestra atención sobre le sistema a temperatura y presión constantes; con la Ec. (1) enfocamos nuestra atención al sistema y su medio ambiente y, además, el cambio puede ir acompañado por un cambio en la temperatura o la presión.

Ya nos hemos encontrado con la energía libre sin señalarla como tal en las páginas 354 y 355. La parte ΔH del término de energía libre representa la energía requerida como el calor para que se efectúe una reacción a presión constante y, en este sentido, especifica la diferencia en energía para los estados inicial y final. Por otra parte, ΔS proporciona una medida (logarítmica) de la relación de las probabilidades de los estados final e inicial. Así, si los estados inicial y final no difieren de la entalpía, el término de probabilidad, $T\Delta S$, determina si la reacción ocurre; por otra parte, si las probabilidades de los estados inicial y final son las mismas, la diferencia en entalpía determina si la reacción ocurre. Si ni ΔH ni $T\Delta S$ son cero, entonces es la suma algebraica de los factores de energía y probabilidad la que determina si ocurre la reacción. Como el equilibrio sólo ocurre si $\Delta G = 0$, esto significa que en el equilibrio los factores de energía y probabilidad se balancean, así que no hay ninguna tendencia hacia un cambio posterior al equilibrio.

Evaporación isotérmica. Para ilustrar la utilidad del concepto de energía libre trataremos el cambio entre el estado líquido y el vapor bajo tres condiciones diferentes: 1) Cuando están mutuamente en equilibrio el líquido y el vapor; 2) Cuando la presión del vapor de agua es mayor que la de vapor del líquido y hay tendencia espontánea del vapor a condensarse, y 3) cuando la presión de vapor de agua es menor que la de vapor del líquido y éste tiende a evaporarse espontáneamente.

Al usar cantidades como G, S y H para describir los cambios cuando se efectúa una transformación, se acostumbra escribir una ecuación algebraica para cada una de estas cantidades de una manera análoga a la ecuación que expresa el cambio en la naturaleza del sistema termodinámico mismo. Así,

Estado inicial (1)		Estado final (2)
H_2O (líq, 1 atm, 100°C)	$\rightarrow$	H_2O (gas, 1 atm, 100°C)
$-G_1$		$+G_2 = \Delta G_{1,2}$
$-H_1$		$+H_2 = \Delta H_{1,2}$
$-S_1$		$+S_2 = \Delta S_{1,2}$

Aquí, G_1 es la energía libre por gramo mol en el estado inicial, G_2 es la energía libre por gramo mol en el estado final; y $\Delta G_{1,2}$ es la diferencia entre las dos cantidades anteriores. Lo mismo es cierto para las cantidades análogas a la entalpia (H) y la entropia (S). Si se efectúa un cambio complicado, por ejemplo:

(a) H_2O (líq, 1 atm, 100°C) $\rightarrow$ H_2O (gas, 1.1 atm, 100°C)

es conveniente escoger un camino en el que haya varios pasos más simples, por ejemplo,

(b) H_2O (liq, 1 atm, 100°C) $\rightarrow$ H_2O (gas, 1 atm, 100°C)
(c) H_2O (gas, 1 atm, 100°C) $\rightarrow$ H_2O (gas, 1.1 atm, 100°C)

El resultado total para los procesos $b + c$ es producir el mismo cambio en G, H y S que en el proceso a.

Ahora escribimos la ecuación para el cambio en energía libre en la evaporación de un gramo mol de agua bajo cada una de las condiciones descritas arriba.

Caso I

$$\mathrm{H_2O\ (líq,\ 1\ atm,\ 100°C)} \rightarrow \mathrm{H_2O\ (gas,\ 1\ atm,\ 100°C)}$$

$$\begin{array}{ccccc} \Delta G & = & \Delta H & - & T\Delta S \\ 0 & = & 9713\ \mathrm{cal} & - & 9713\ \mathrm{cal} \end{array}$$

Como el valor del cambio de energía libre es cero, el líquido y el vapor están en equilibrio entre sí. Consecuentemente en un cambio infinitesimal en la presión, la reacción se puede desarrollar en ambos sentidos. Obsérsevese que, en el equilibrio, el factor de energía ΔH supera al factor de probabilidad $T\Delta S$.

Caso II

$$\mathrm{H_2O\ (líq,\ 1.1\ atm,\ 100°C)} \rightarrow \mathrm{H_2O\ (gas,\ 1.1\ atm,\ 100°C)}$$

Podemos evaluar el cambio de energía libre para esta transformación mediante el siguiente camino en tres pasos:

$$\mathrm{H_2O\ (líq,\ 1.1\ atm,\ 100°C)} \rightarrow \mathrm{H_2O\ (líq,\ 1.0\ atm,\ 100°C)}$$
$$\mathrm{H_2O\ (líq,\ 1.0\ atm,\ 100°C)} \rightarrow \mathrm{H_2O\ (gas,\ 1.0\ atm,\ 100°C)}$$
$$\mathrm{H_2O\ (gas,\ 1.0\ atm,\ 100°C)} \rightarrow \mathrm{H_2O\ (gas,\ 1.1\ atm,\ 100°C)}$$

Suponemos que el ΔG del primer paso es prácticamente cero. Como se conoce el ΔG para el segundo paso, sólo necesitamos calcular ΔG para el último paso. A 373°K y a 1 atm de presión el volumen de 1 mol de vapor es 30.6 litros. A 373°K y a 1.1 atm el volumen calculado a partir de las leyes de gases ideales es 27.8 litros. La entropia a 27.8 litros es menor que a 30.6 litros, y esta disminución puede calcularse:

$$\Delta S = R(2.303)\ \log\ (27.8/30.6) = -0.1894\ \mathrm{cal/grado}$$

Así, el factor de probabilidad para la evaporación a 1.1 atm es menor que a la presión de equilibrio (1 atm) por

$$T\Delta S = -373° \times 0.1894\ \mathrm{cal/grado} = -70.7\ \mathrm{cal}$$

El aumento de entalpia es el mismo en los tres casos, ya que para un gas ideal a temperatura constante ΔE y ΔPV permanecen constantes. La ecuación balanceada viene a ser

$$\begin{array}{ccccc} \Delta G & = & \Delta H & - & T\Delta S \\ +70.7\ \mathrm{cal} & = & +9713\ \mathrm{cal} & - & 9642\ \mathrm{cal} \end{array}$$

Así, el empuje hacia el interior es mayor que hacia el exterior y el agua no se evaporará a 373°K bajo una presión de 1.1 atm; o si se halla en el estado de vapor, estará juntándose o *condensándose*, para quedar irreversiblemente en el estado líquido.

Caso III

$$H_2O \text{ (líq, 0.9 atm, 100°C)} \rightarrow H_2O \text{ (gas, 0.9 atm, 100°C)}$$

Aquí usamos un camino análogo de tres pasos para calcular el ΔG de evaporación del agua a 373°K y 0.9 atm (irreversible). Al final del tercer paso, el gas tendrá el volumen calculado mediante la ley de los gases ideales; por lo tanto,

$$\Delta S = R(2.303) \log (34.0/30.6) \text{ litros atm/gd mol}$$

$$T\Delta S = 373° \times 0.2092 = 78 \text{ cal}$$

Así

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\underset{\text{Tendencia neta a efectuarse}}{-78 \text{ cal}} = \underset{\text{"Jalón al interior"}}{9\,713 \text{ cal}} - \underset{\text{"Empuje al exterior"}}{9\,791 \text{ cal}}$$

Aquí la tendencia del empuje al exterior es mayor que el empuje al interior, así que la reacción se llevará a cabo; el agua se evaporará irreversiblemente.

Ahora resumimos las reglas para usar los valores de energía libre como una guía para mostrar si ocurrirá una transformación.

1. Escríbase la ecuación para el cambio:

$$\underset{\text{Estado 1}}{H_2O \text{ (líquida)}} = \underset{\text{Estado 2}}{H_2O \text{ (gas)}}$$

2. Si $-G_1 + G_2 = \Delta G_{1,2}$ es positiva, la transformación no se efectúa espontáneamente, como está escrita de izquierda a derecha.

Si $-G_1 + G_2 = \Delta G_{1,2} = 0$, las dos fases de los estados representados por los dos miembros de la ecuación estarán en equilibrio.

Si $-G_1 + G_2 = \Delta G_{1,2}$ es negativo, la transformación se efectuará espontáneamente, tal como está de izquierda a derecha.

También se observará que si escribimos la inversa de la ecuación para el Caso II, es decir,

$$H_2O \text{ (gas, 1.1 atm, 100°C)} \rightarrow H_2O \text{ (líq, 1.1 atm, 100°C)}$$

el signo del cambio en energía libre $\Delta G = G_{\text{liq}} - G_{\text{gas}}$, será negativo; el vapor se condensará espontáneamente a 100°C. Así, siempre que el cambio neto en energía libre no sea cero, la transformación puede escribirse en una dirección tal que ΔG sea negativa y la transformación se efectuará espontáneamente en esa dirección.

Energía libre y reacciones. Ya se ha visto que la Ec. 1 nos dice bajo qué condiciones ocurrirá una transformación (ejemplo 5). Ahora se mostrará, cómo el concepto de energía libre proporciona esencialmente la misma información. Sin embargo, de momento, se tratará sólo con casos simples: se difiere hasta el siguiente capítulo el estudio general de todos los tipos de equilibrios.

Problema de ejemplo 6: Usemos los datos del ejemplo 5 y el principio de energía libre para calcular la presión de vapor del sistema en equilibrio

$$H_2O\ (\text{líq}, P, 273°K) \rightarrow H_2O\ (\text{gas}, P, 273°K)$$

Ya hemos establecido (ejemplo 5) que el ΔS para esta transformación a cualquier presión es $+ 29.18 + R \ln (1/P)$ y que ΔH es 10 717 cal. En el equilibrio escribimos

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$$
$$0 = 10\,717 - 273[29.18 + R \ln (1/P)]$$

Cuando despejamos P, esta ecuación nos da $P = 6.4 \times 10^{-3}$ atm $= 4.8$ mm.

Problema de ejemplo 7: Calcular el ΔG para la transformación

$$H_2O\ (\text{líq}, 1\ \text{atm}, 273°K) \rightarrow H_2O\ (\text{gas}, 1\ \text{atm}, 273°K)$$

y demostrar que ésta no ocurre espontáneamente.

A partir del ejemplo 6 encontramos

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$\Delta G = 10\,717 - 273(29.18) = +2\,741\ \text{Kcal}$$

La ΔG positiva significa que la transformación no ocurre espontáneamente.

Problema de ejemplo 8: A partir de los datos del ejemplo 7 calcúlese el ΔG para el cambio:

$$H_2O\ (\text{líq}, 1\ \text{atm}, 323°K) \rightarrow H_2O\ (\text{gas}, 1\ \text{atm}, 323°K)$$

Suponiendo las siguientes constantes de capacidad calorífica.

$$C_p\, H_2O\ (\text{líq}) = 18.00\ \text{cal/gd mol}$$

y

$$C_p\, H_2O\ (\text{vapor}) = 7.96\ \text{cal/gd mol}$$

Como siempre, descomponemos lo anterior en una serie de pasos sencillos:

(i) H_2O (liq, 1 atm, 323°K) → H_2O (liq, 1 atm, 273°K)
(ii) H_2O (liq, 1 atm, 273°K) → H_2O (gas, 1 atm, 273°K)
(iii) H_2O (gas, 1 atm, 273°K) → H_2O (gas, 1 atm, 323°K)

Para obtener ΔG resolvamos individualmente ΔH y ΔS. Para ΔH,

$$\Delta H = \Delta H_{\text{i}} + \Delta H_{\text{ii}} + \Delta H_{\text{iii}}$$
$$\Delta H = 18.00(273 - 323) + 10{,}717\ (\text{Ej. } 7) + 7.96(323 - 273)$$
$$\Delta H = -900 + 10{,}717 + 398 = 10{,}215$$

y, para ΔS,

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{\text{i}} + \Delta S_{\text{ii}} + \Delta S_{\text{iii}} \\ &= 18.00 \ln \frac{273}{323} + 29.18 \text{ (Ex. 7)} + 7.96 \ln \frac{323}{273} \\ &= 18.0\ (-0.1682) + 29.18 + 7.96(+0.1682) = +27.49 \text{ cal/gd}\end{aligned}$$

Así resulta que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 10{,}215 - 323 \times 27.49$$
$$\Delta G = 10{,}215 - 8879 = +1336 \text{ cal}$$

Por lo tanto, el proceso no se efectuará en la dirección indicada.

Problema de ejemplo 9: Supóngase que la energía libre del líquido no varía con la presión. Hay una presión, P, llamada la presión de vapor para la cual la transformación

$$H_2O \text{ (líq, } P, 323°K) \rightarrow H_2O \text{ (gas, } P, 323°K)$$

es un proceso en equilibrio. Calcúlese la presión de vapor a 50°C (323°K).

Primero escójase el proceso de pasos múltiples:

(i) H_2O (liq, P, 323°) → H_2O (liq, 1 atm, 323°K)
(ii) H_2O (liq, 1 atm, 323°K) → H_2O (gas, 1 atm, 323°K)
(iii) H_2O (gas, 1 atm, 323°K) → H_2O (gas, P atm, 323°K)

La ΔG para el proceso total es:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_{\text{i}} + \Delta G_{\text{ii}} + \Delta G_{\text{iii}} \\ &= 0 + 1336 \text{ (Ex. 8)} + (\Delta H_{\text{iii}} - T\Delta S_{\text{iii}})\end{aligned}$$

Como el paso iii es la expansión isotérmica de un gas, se puede escribir con base en lo expuesto anteriormente:

$$\Delta H_{\text{iii}} = 0 \qquad \Delta S_{\text{iii}} = R \ln (1/P) = -R \ln P$$

Así

$$\Delta G = +1336 + RT \ln P$$

Pero, por estar en equilibrio, ΔG debe ser cero, por lo que:

$$\ln P = \frac{-1336}{1.98 \times 323} = -2.089$$
$$\log P = -0.9071 = -1 + 0.0929 \quad \text{y} \quad P = 0.124 \text{ atm} = 94 \text{ mm}$$

Al hacer este cálculo se supuso que *(a)* la energía libre del líquido no cambia con la presión, *(b)* las capacidades caloríficas no cambian con la temperatura, y *(c)* el vapor de agua es un gas ideal. Estas son sólo aproximaciones a la verdad, pero a pesar de esto, el valor calculado sólo tiene un error de 1%.

Problema de ejemplo 10: El azufre, como el carbono, existe en más de una forma sólida. La forma más estable a temperatura ambiente es el azufre rómbico, pero arriba de la temperatura ambiente ocurre la siguiente transformación:

$$S \text{ (rómbico)} \rightarrow S \text{ (monoclínico)}$$

Las mediciones termodinámicas muestran que a 1 atm y 298°K $\Delta H = 66$ cal y $\Delta G = 18$ cal. *(a)* Calcule ΔS a 298°K. *(b)* supóngase que ΔS y ΔH no varían apreciablemente con la temperatura, y calcúlese T_r, la temperatura a la cual el azufre rómbico y monoclínico se encuentran en equilibrio.

(a) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ o $18 = 66 - 298\,\Delta S$ cal, de donde
$\Delta S = 0.161$ cal/grado

(b) Para T_r podemos escribir $\Delta G = \Delta H - T_r \Delta S = 0$. Con nuestras aproximaciones,
$66 - T_r(0.161) = 0$; por lo que $T_r = 410$°K

¿Cuál de los cálculos anteriores puede tenerse como más exacto?

Energía libre de formación. Los valores de $\Delta G°$ para cualquier reacción pueden calcularse a partir de las energías libres de formación ΔG_f°. Como en ΔH_f° el ΔG_f° es en el cambio de energía libre cuando se forma una sustancia a partir de sus elementos en su forma más estable: el exponente ° nos recuerda que todas las especies están en el estado estándar a 298°K. (Recuerde que el estado estándar para un sólido, líquido o gas puro, es la sustancia a 1 atm de presión: para un soluto en solución acuosa el estado estándar corresponde a una concentración ideal de una unidad de molalidad.) Así, cuando especificamos que ΔG_f° para CO_{2g} es $-94{,}259.8$ cal, estamos especificando el ΔG para la reacción.

$$C_{graf}\ (\text{sólido 1 atm, 298°K}) + O_2\ (\text{gas, 1 atm, 298°K}) \rightarrow CO_2\ (\text{gas, 1 atm, 298°K})$$

Más aún, para la reacción

$$CH_4\ (\text{gas, 1 atm, 298°K}) + 3Cl_2\ (\text{gas, 1 atm, 298°K}) \rightarrow CHCl_3\ (\text{líq, 1 atm, 298°K}) + 3H^+\ (\text{aq., 1 } m_w\ 298°K) + 3Cl^-\ (\text{aq., 1 } m_w\ 298°K)$$

podemos calcular $\Delta G°$ como sigue:

$$\Delta G^\circ = 3\,\Delta G_f^\circ\,(H^+_{aq.}) + 3\,\Delta G_f^\circ\,(Cl^-_{aq.}) + \Delta G_f^\circ\,(CH_3Cl_l) - \Delta G_f^\circ\,(CH_{4g})$$

Obsérvese que, cuando escribimos el exponente o la presión, la concentración y la temperatura se sobrentienden y no necesitan mencionarse, más aún, la energía libre de formación de cualquier elemento *en su forma más estable* es (de acuerdo con la definición establecida) cero. De donde, a partir de propiedades de ΔG, se deduce que cuando un elemento existe en dos o más formas (v. gr., grafito y diamante), ΔG_f° para la forma estable (grafito) es cero y ΔG_f° para la forma inestable (diamante) es positiva.

TERCERA LEY

Variación de la entropía con la temperatura. En un razonamiento anterior demostramos que $\Delta S_{T_1, T_2}$, el cambio en entropía cuando cambia la temperatura desde T_1 a T_2, está dada por la ecuación

$$\Delta S_{T_1,T_2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\, dT \quad \text{(presión constante)} \tag{3a}$$

Con frecuencia suponemos que, cerca de la temperatura ambiente C_p es una constante y escribimos

$$\Delta S_{T_1,T_2} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \begin{matrix}\text{(presión constante)} \\ (C_p \text{ constante})\end{matrix} \tag{3b}$$

La fig. 7 muestra una gráfica de la capacidad calorífica de la plata contra la temperatura desde 0°K hasta cerca de la temperatura ambiente. Para casi todas las sustancias se obtienen curvas similares. Así, la capacidad calorífica es casi constante a la temperatura ambiente y, consecuentemene, la Ec. (3*b*) es una buena aproximación para sólidos en la vecindad de la temperatura ambiente. Pero, por otra parte, abajo de la temperatura ambiente debemos recurrir a la forma integral de la ecuación. La aplicación de esta ecuación es la que da lugar a la tercera ley de la termodinámica.

Tercera ley. Primero escribamos de nuevo la Ec. 3*a* como sigue:

$$S(T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\, dT + S(T_1)$$

en donde $S(T_2)$ y $S(T_1)$ son las entropias a T_2 y T_1, respectivamente. La ecuación anterior simplemente establece que la entropia a T_2 es la entropia a T_1, más el cambio en entropia que ocurre al calentar desde T_1 hasta T_2. Sin embargo, supóngase que T_1 llega a cero: entonces podemos escribir †

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT + S(0)$$

La Tercera Ley enuncia: "La entropia de un cristal puro y perfecto ‡ es cero a cero grados absolutos." Así la tercera ley requiere que $S(0) = 0$ si el cristal es perfecto.

La tercera ley tiene una sencilla interpretación estadística. Anteriormente señalamos que la entropia está relacionada con la probabilidad como sigue: $S = k \ln Y + C$. Como la probabilidad Y es proporcional a Ω, el número de arreglos moleculares compatibles con un estado dado del sistema, podemos escribir $Y = \alpha\,\Omega$, en donde, α es una constante de proporcionalidad, ó $S = k \ln \Omega + \{C + k \ln \alpha\}$. Supóngase que puede tratar la cantidad entre paréntisis angulares, como si fuera cero: entonces

† A primera vista parecería que la cantidad C_p/T se vuelve infinito a $T = 0$, pero debe de recordarse que C_p también es cero a $T = 0$; experimentalmente, se encuentra que C_p/T es cero cuando $T = 0$°K.

‡ Este no es el enunciado más correcto de la tercera ley, pero es adecuado para nuestros propósitos.

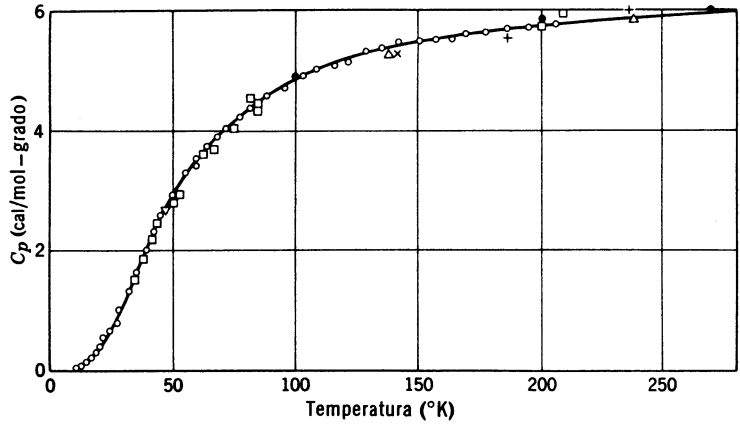


Fig. 7. Capacidad calorífica de la plata metálica como una función de la temperatura. (De C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 2ª Ed., 1956, John Wiley and Sons, Inc.)

$S = k \ln \Omega$. Ahora, de acuerdo con la ecuación de Boltzmann, arriba de 0°K algunas moléculas están en un estado distinto que el de cero energía. Hay varias distribuciones que concuerdan con un valor dado por la energía total del estado y por lo tanto Ω es un número mayor que uno. Pero suponiendo que estamos en el cero absoluto de temperatura, entonces todas las moléculas se hallan en su estado de mínima energía. Si sólo hay uno de estos arreglos, Ω es 1 y $\ln \Omega = 0 = S$, de acuerdo con la tercera ley.

No todos los cristales son perfectos, y, para aquéllos que no lo son $S(0)$ no es cero. Cuando se obtiene esto, la desviación de $S(0)$, medida desde cero, proporciona una idea acerca de la naturaleza de esta carencia de perfección. El monóxido de carbono sólido es un cristal imperfecto, y por comparación cruzada de varias clases de datos termodinámicos se encuentra que para el CO cristalino, como se prepara normalmente, $S(0) = 1.1$ cal/° mol, mientras que normalmente $S(0) = 0 \pm 0.1$ cal/gd mol. Se ha dado la siguiente explicación: para el monóxido de carbono (isoelectrónico con el nitrógeno) la diferencia de estabilidad de los arreglos

—C—O—C—O—C—O— (perfecto)

y

—C—O—O—C—C—O— (imperfecto)

puede ser muy ligera. Supongamos que, a una temperatura superior a 0°K, cada molécula de monóxido de carbono pudiera tener dos arreglos: —C—O— ó —O—C—. Entonces el número total de tales arreglos posibles serían 2^{N_0} para un número de moléculas de CO igual al de Avogadro. Aunque en principio este desorden puede desaparecer en el equilibrio a 0°K, en la práctica no sucede así. Si en las mediciones el desorden persiste a 0°K, la entropia estará dada realmente por

$$S(0) = k \ln \Omega$$
$$= k \ln 2^{N_0}$$
$$= R \ln 2 = 1.4 \text{ cal/gd mol}$$

La concordancia aproximada de lo anterior con el valor experimental, sugiere que la explicación del valor $S(0)$, diferente a cero, es esencialmente correcta.

PROBLEMAS

1. Una caldera se mantiene a 373°K por calentamiento eléctrico. Se usa vapor de la caldera para mover una máquina de vapor que trabaja en un ambiente a 298°K. ¿Qué fracción del trabajo eléctrico efectuado para calentar la caldera es convertido en trabajo por una máquina de vapor perfecta?

2. Se deben quitar aproximadamente 80 000 cal de 1 litro de agua a 0°C para convertirla en hielo. ¿Cuál es el trabajo mínimo requerido para lograr esto en un refrigerador que opera a una temperatura de −5°C y un ambiente a 25°C?

3. En un día caluroso de verano tres personas están sentadas en un cuarto aislado, equipado con un refrigerador funcionando. Cada una propone un método diferente para enfriar el cuarto. Las soluciones propuestas son: *(a)* Dejar el refrigerador cerrado, y que continúa trabajando. *(b)* Abrir el refrigerador, y que continúe trabajando. *(c)* Abrir el refrigerador y apagarlo. ¿Qué solución resultará más efectiva? ¿Por qué?

4. La temperatura en el interior de una casa es 25°C, y en el exterior es 0°C. La temperatura interior se puede mantener añadiendo 10^7 cal/hr a la casa. Esto se puede hacer con: *(a)* calentamiento eléctrico en el que el trabajo eléctrico se convierte en calor; *(b)* usando el trabajo eléctrico para operar un refrigerador que bombee calor del exterior al interior de la casa. Calcúlese el trabajo requerido en ergios en cada caso.

5. Se permite que dos moles de un gas monoatómico ideal inicialmente a 1 atm a 273°K se expansionen hasta un volumen final de 89.6 litros. Calcúlense ΔE, ΔH, ΔS, Q y W para cada uno de estos caminos: *(a)* expansión isotérmica reversible: *(b)* expansión isotérmica irreversible ($P_e = \frac{1}{2}$ atm todo el tiempo); *(c)* expansión adiabática reversible; *(d)* calentamiento a presión constante, hasta que el volumen final sea de 89.6 litros seguido por enfriamiento a volumen constante hasta 172°K; *(e)* expansión adiabática irreversible ($P_e = 0$ todo el tiempo).

6. Dos moles de un gas monoatómico ideal inicialmente a $\frac{1}{2}$ atm y 273°K se comprimen hasta un volumen final de 44.8 litros. Calcúlense ΔE, ΔH, ΔS, Q y W para cada uno de los caminos siguientes: *(a)* compresión isotérmica reversible; *(b)* compresión isotérmica irreversible ($P_e = 1$ atm todo el tiempo); *(c)* compresión reversible adiabática; *(d)* enfriamiento a presión constante hasta 44.8 litros, seguido de calentamiento a volumen constante hasta 273°K.

7. Calcúlense ΔS y Q para cada uno de los siguientes cambios: *(a)* 2 moles (gas, 1 atm, 300°K) → 2 moles (gas, $\frac{1}{2}$ atm, 300°K) ($P_e = \frac{1}{2}$ atm todo el tiempo); *(b)* 2 moles (gas, $\frac{1}{2}$ atm, 300°K) → 2 moles (gas, 1 atm, 300°K) $P_e = 1$ atm todo el tiempo). Demuéstrese que la desigualdad $\Delta S > Q/T$ es cierta en cada caso.

8. A 100°C el ΔH de la transformación H_2O (líq, 1 atm, 373°K) → H_2O (gas, 1 atm, 373°K) es +9 713 cal. Demuéstrese que, en un proceso irreversible en donde la evaporación se efectúe en un recipiente al vacío con capacidad de 30.6 litros a 373°K, $\Delta S > Q/T$.

9. El punto de ebullición normal del metanol es 65°C y el $\Delta H°$ de evaporación, es decir, CH_3OH (líq, 1 atm, 338°K) → CH_3OH (gas, 1 atm, 338°K) es 8 420 cal/mol. *(a)* Calcúlese el ΔS de evaporación, *(b)* Dado: C_p CH_3OH (líq) = 24.0 cal/° mol y C_p CH_3OH gas = 12.0 cal/° mol. Calcúlense ΔS y ΔH para el cambio dado a 357°K. ¿Ocurre éste espontáneamente?

(c) Calcúlese ΔS para el sistema y el medio ambiente cuando ocurre lo siguiente: CH_3OH (líq, 2 atm, 357°K) → CH_3OH (gas, 2 atm, 357°K) ¿Son consistentes estos valores ante el hecho de que la presión de vapor del metanol a 84°C es aproximadamente 2 atm?

★ **10.** A partir de los datos dados en el problema 9 calcúlese la presión de vapor de CH_3OH a 30°C.

11. ¿Cuál es la entropia de evaporación en el punto de ebullición para todos los líquidos que obedecen la regla de Trouton? (pág. 252).

12. Dados: C_p hielo = 8.87 cal/° mol; C_p H_2O = 18.0 cal/° mol; ΔH = +1.44 kcal; H_2O (sólido, 4.6 mm, 273°K) → H_2O (líq. 4.6 mm, 273°K. Calcúlese el cambio de entropia cuando se calienta el hielo de −10°C hasta fundirlo y obtener agua a +10°C.

13. El estaño existe en dos formas alotrópicas llamadas estaño blanco y gris. Si el cambio

$$\text{Sn (gris)} \rightarrow \text{Sn (blanco)}$$

se lleva a cabo a 18° C con un ΔH de +600 cal, y que abajo de 18° C el estaño gris es la forma estable. Calcúlese el ΔS de la reacción.

14. Con bases en las energías libres de formación, ¿se efectuarán las siguientes reacciones, si todos los reactivos y productos están a 1 atm?

$$2NH_3 + 5/2O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O \qquad \text{(ver apéndice)}$$

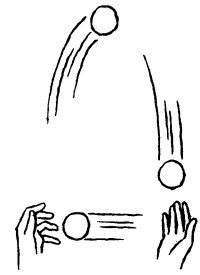
15. Calcúlese el ΔG para el problema 7, parte *(a)* y parte *(b)* como se enunció, y para el mismo proceso efectuado reversiblemente.

16. Un químico quiere encontrar un catalizador para la formación de NO a 1 atm a partir de O_2 y N_2 a temperatura ambiente. ¿Es esto posible? (Consultar el apéndice.)

17. ¿Se puede intentar la preparación de H_2Te a partir de sus elementos? (Consultar el apéndice.)

18. Es posible preparar HCl prácticamente puro por combinación de los elementos. Esto no es así con el HI. ¿Se puede llegar a este resultado usando los datos del apéndice? Explíquese.

13



Equilibrio químico

En los capítulos anteriores se expusieron varios ejemplos de equilibrio físico, y la forma en que éste se desplaza con la temperatura, presión y concentración. En el presente capítulo se estudiará el equilibrio *químico* y la manera en que éste cambia con la temperatura, la presión y la concentración. Imagínese un recipiente cerrado que contiene agua líquida y vapor de agua a 100° C. Bajo estas condiciones la presión será 1 atm, y el líquido y el vapor estarán en equilibrio físico. Ahora, si se elevara la temperatura de este recipiente de 100° C a 4 000°C, la naturaleza predominante del equilibrio cambiaría de *física* a *química*. A 100° C, las moléculas de H_2O se intercambian entre el estado líquido y el de vapor; a 4 000° C, el proceso principal es un intercambio continuo de átomos de H y de O entre la distribución indicada por la fórmula H_2O, por una parte, y las distribuciones indicadas por las fórmulas H_2 y O_2 por otra parte. Cuando las cantidades relativas de H_2O, H_2 y O_2 permanecen constantes con el tiempo, entonces se establece el equilibrio químico. Esto está indicado por la ecuación

$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

En la fig. 1 se muestran estos dos tipos de equilibrio físico y químico.

Por supuesto, aun a la temperatura ambiente hay una disociación casi infinitesimal de las moléculas de agua para formar H_2 y O_2; pero, en el vapor de agua en equilibrio con agua líquida a la temperatura ambiente la concentración de estas moléculas es tan pequeña (aproximadamente 10^{-29} moles/lt) que puede despreciarse.

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO

Factores del equilibrio termodinámico. Para aclarar el papel de los factores termodinámicos que influyen en el equilibrio químico, compararemos primero la descomposición del agua con su evaporación.

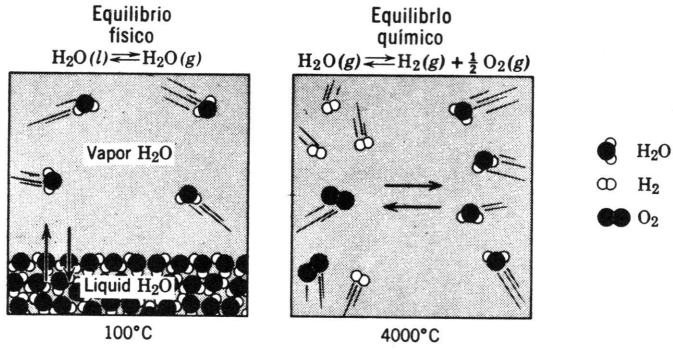


Fig. 1

La ecuación para la evaporación a 1 atm y 100° C puede escribirse

Estado 1		Estado 2	
$H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$	$H_2O(g)$	
$-H(l)$		$+H(g)$	$= \Delta H$
			$+$ 9713 cal
$-TS(l)$		$+TS(g)$	$= T\Delta S$
			$+$ 9713 cal
$-G(l)$		$+G(g)$	$= \Delta G$
			0 cal

En este caso la energía (H) del sistema aumenta a medida que el agua se desplaza del estado líquido al gaseoso, porque se deben vencer las fuerzas de atracción que hay entre las moléculas a medida que éstas se van separando; tales fuerzas tienden a retener las moléculas en el estado líquido. Por otra parte, el factor de probabilidad (TS) tiende a empujar las moléculas hacia el estado gaseoso. Cuando estos dos factores opuestos se compensan, hay equilibrio físico y

$$\Delta G = 0$$

La ecuación análoga para la descomposición de dos moles de vapor de agua a 4 300° K puede escribirse como sigue:

Estado 1		Estado 2	
$2H_2O(g)$	$\rightleftharpoons$	$2H_2(g) + O_2(g)$	
Reactivos		*Productos*	
$-(2H_{H_2O})$		$+(2H_{H_2} + H_{O_2})$	$= \Delta H$
			$+$ 122 kcal
$-(2TS_{H_2O})$		$+ (2TS_{H_2} + TS_{O_2})$	$= T\Delta S$
			$+$ 122 kcal
$-(2G_{H_2O})$		$+(2G_{H_2} + G_{O_2})$	$= \Delta G$
			0 cal

Si H_{H_2O}; S_{H_2O}; G_{H_2O}; H_{H_2O}; etc., designan los valores de estas cantidades por mol, entonces cada cantidad debe multiplicarse por 2 siempre que aparezcan 2 moles en la ecuación. Las cantidades Δ representan el cambio de unidades de energía cuando la reacción procede hasta el límite indicado. Por ejemplo, ΔH es el cambio en entalpia cuando se dividen 2 moléculas de H_2O, para formar 2 moléculas de H_2 y 1 molécula de O_2 bajo la temperatura y presión especificadas. Realmente, la energía necesaria para romper la molécula de H_2O es considerablemente mayor que la energía liberada cuando se forma H_2 y O_2; de aquí que el factor de energía favorece la formación de H_2O; y a temperatura ambiente es mucho más grande que $T\Delta S$, por lo que la reacción será explosiva cuando va de H_2 a O_2 hasta H_2O; por otra parte a 4 300° K, ΔH está equilibrada exactamente por $T\Delta S$ y la reacción está en equilibrio cuando cada constituyente está a 1 atm.

El calor de reacción. La cantidad de calor que entra o sale cuando se efectúa la reacción se llama *calor de reacción*. Esto *no significa* que el calor entra o sale cuando se introducen 2 moles de vapor de agua en un recipiente al vacío y luego se disocian parcialmente para establecer el equilibrio.

Para llegar a una interpretación correcta, piénsese en un tanque grande que contenga más de un millón de moles de H_2O, H_2 y O_2; en el que por algún tipo de control, podemos hacer que se disocien exactamente 2 moles de H_2O. El tanque es tan grande, que la temperatura, la presión total y la presión parcial no cambian apreciablemente a medida que estas 2 moles experimentan la reacción hasta llegar al equilibrio. En otras palabras, la reacción transcurre efectivamente a temperatura y presión constantes y el calor de reacción es el calor absorbido o desprendido cuando se transforma reversiblemente el número de moles escrito en el primer miembro de la ecuación (v.gr., $2H_2O$) en los moles escritos en el segundo (v.gr., $2H_2 + O_2$) bajo las condiciones de temperatura y presión especificadas (v.gr., 4 000° C $\cong$ 4 300° K y $P_{total} = 3$ atm).

Podemos aplicar la primera ley de la termodinámica a la reacción en donde el agua cambia a H_2 y O_2. Para el cambio en el que 2 moles de H_2O forman 2 moles de H_2 y 1 mol de O_2, podemos escribir:

$$\Delta E = Q + W$$

Ahora, en este caso, cuando se mantiene la presión constante con $P_e = P$,

$$W = -P\Delta V$$

ya que el único trabajo hecho resulta del aumento en el volumen que ocurre en contra de la presión constante P. Como inicialmente están presentes 2 moles de gas, y cuando la reacción se ha completado alcanza 3 moles encontramos que ΔV es igual a 117.7 litros, el volumen de 1 mol de gas a 3 atm y 4 300° K (suponiendo el comportamiento de un gas ideal). Cuando se forma un mol adicional de gas a 1 atm, el trabajo realizado es de 353 litros atm o aproximadamente 8 545 cal. Por lo

tanto, la ecuación, incluyendo valores numéricos reales, convertida a calorías, es

$$\begin{aligned} \Delta E &= Q - P\Delta V \\ +113 \text{ kcal} &= +122 \text{ kcal} - 9 \text{ kcal} \end{aligned}$$

o, trasponiendo

$$Q = \Delta E + P\Delta V$$

Pero, para un proceso a presión constante con $P_e = P$,

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + P\Delta V = Q \\ +122 \text{ kcal} &= +113 \text{ kcal} + +9 \text{ kcal} = Q \end{aligned}$$

En otras palabras, a presión constante el cambio de entalpia es igual al calor de reacción.

Las relaciones de la energía libre para el equilibrio físico y químico del agua se muestran en las figs. 2 y 3. *A la presión de 1 atm*, se estalece el equilibrio físico a 373° K (100° C), en donde las curvas de $G_{H_2O(l)}$ y $G_{H_2O(g)}$ se intersecan, $\Delta G_v = 0$. Por debajo de esta temperatura, el cambio hasta líquido de un vapor sobreenfriado se efectúa espontáneamente. El punto que representa la energía libre del sistema siempre se mueve en forma descendente (negativamente) en un cambio espontáneo.

En forma semejante (fig. 3), a 1 atm de presión para cada constituyente, el equilibrio químico se establece a 4 300° K (4 027° C) en donde se cortan las curvas de $^\circ G_{H_2O}$ y $^\circ G_{H_2+\frac{1}{2}O_2}$. A esta temperatura los reactivos y los productos tienen la misma energía libre y están en equilibrio. Por debajo de esta temperatura, a 1 atm cada uno, el hidrógeno y el oxígeno se combinan espontáneamente para formar agua; por encima de esta temperatura el agua se disocia espontáneamente formando hidrógeno y oxígeno. Para cada reacción espontánea desciende el punto que indica la energía libre del sistema. (A 4 300° K habrá algunas reacciones secundarias que implican la disociación de las moléculas neutras en átomos y iones, pero éstas se han despreciado, para hacer resaltar los sencillos principios químicos del equilibrio).

Ley de acción de masas. Cuando se coloca agua líquida en un recipiente —caja al vacío— a 25° C y se le permite vaporizarse, la presión de vapor resultante (23.8 mm) es siempre la misma; es la presión de vapor del agua a esta temperatura, y es independiente de la cantidad total de agua siempre y cuando haya agua en estado líquido. Pero, si se disocia el vapor de agua que hay en el recipiente a 4 300° K las presiones de H_2O, H_2 y O_2 en el equilibrio dependerán de cuánto vapor de H_2O esté presente. Este hecho se observó al principiar el estudio de las reacciones químicas, y se realizaron diferentes intentos para encontrar una relación cuantitativa entre las presiones parciales de las sustancias individuales existentes cuando el sistema llegaba al equilibrio. Como resultado, se demostró, sobre la base

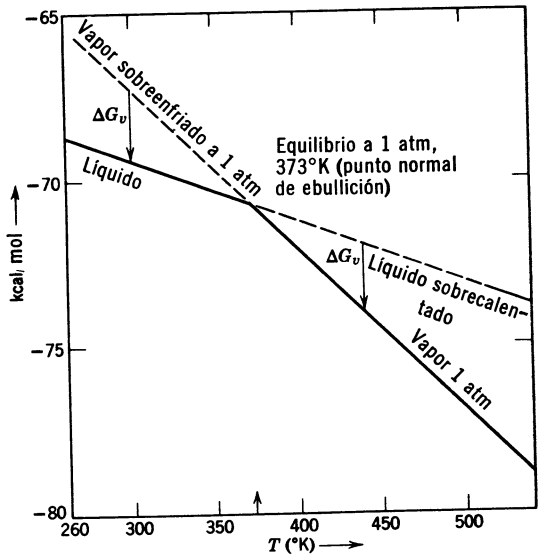


Fig. 2. Energía libre de vaporización. (Un cambio espontáneo siempre corresponde a una disminución en G como se indica por la flecha descendente.)

de la evidencia experimental, que habría un valor constante para la relación de las *presiones* de los *productos* con respecto a las presiones de los *reactivos*, estando cada presión parcial elevada a una potencia igual al coeficiente que lleva en la ecuación química. Así, para la reacción:

$$\underset{\text{Reactivos}}{2H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Productos}}{2H_2 + O_2}$$

Se ha encontrado que

$$K_p = \frac{(P^e_{H_2})^2(P^e_{O_2})}{(P^e_{H_2O})^2}$$

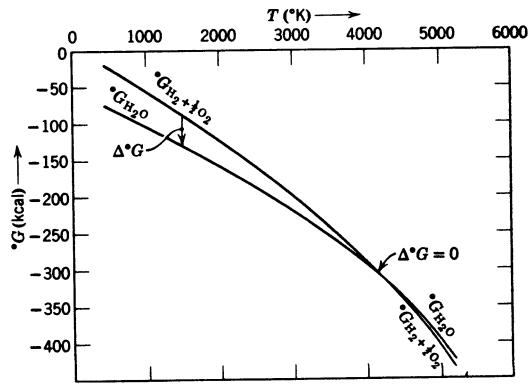


Fig. 3. Energía libre. $H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2}O_2$. La energía libre en el estado estándar ($^\circ G$) para los compuestos señalados.

Cada cantidad dentro de un paréntesis designa la presión parcial del componente bajo las condiciones de *equilibrio* y, por lo tanto, está marcada con un exponente *e*. La constante de equilibrio generalmente se designa como K_p; el subíndice *p* indica que se refiere a la relación de las presiones. Para esta reacción a 4 300° C se ha estimado que la constante de equilibrio tiene el valor de una unidad. Por lo tanto, cualquiera de los siguientes grupos de presiones estará en equilibrio químico:

$$K_p = \frac{(H_2)^2(O_2)}{(H_2O)^2}$$

$$1 = \frac{(1 \text{ atm})^2(1 \text{ atm})}{(1 \text{ atm})^2}$$

$$1 = \frac{(0.5 \text{ atm})^2(1 \text{ atm})}{(0.5 \text{ atm})^2}$$

$$1 = \frac{(1 \text{ atm})^2(0.01 \text{ atm})}{(0.1 \text{ atm})^2}$$

Esta ecuación es un ejemplo de la ley de acción de masas o del equilibrio químico, la cual se aplica no sólo a los gases, sino también a cualquier clase de campo físico y químico en el cual se pueda establecer un equilibrio. La expresión general de esta ley se enunciará después de que hayamos examinado este caso específico con más amplitud.

Antes de examinar el significado físico de la ecuación del equilibrio, debe señalarse que, tal y como se aplica a los gases, se cumple con exactitud sólo si éstos se comportan como gases ideales; restricciones semejantes se emplean para los otros estados de la materia (en la termodinámica más avanzada se desarrollan métodos para tratar gases no ideales). También deberá observarse que normalmente K_p varía con la temperatura. En una sección posterior de este capítulo se desarrollan métodos para calcular esta variación.

El significado de la ley de acción de masas puede demostrarse mediante una comparación del equilibrio físico entre el agua en estado líquido y en estado de vapor. La presión tiene muy poco efecto sobre la velocidad a la que las moléculas del agua se van de la fase líquida. El número de las que se separan por segundo depende significativamente sólo de la temperatura, y es constante cuando la temperatura también lo es. Sin embargo, para un gas ideal, el número de las que pasan por segundo del gas al líquido será el doble si la presión del gas se duplica. Para alcanzar el equilibrio es necesario mantener la presión en un valor en el cual el número de moléculas que dejen el gas (haciendo que la reacción se desplace de derecha a izquierda) sea exactamente igual al número de las que dejan el líquido (izquierda a derecha) de acuerdo con la ecuación

Estado 1 Estado 2

$$H_2O(l) \rightleftarrows H_2O(g)$$

Una vez que la velocidad hacia adelante es igual a la velocidad hacia atrás, se ha alcanzado un equilibrio en donde, por cada molécula de vapor de agua formado por evaporación, desaparece otra molécula debido a la condensación. El resultado neto es que el número de moléculas de vapor de agua se mantiene constante; de aquí que la presión no cambie con el tiempo, y se ha establecido el equilibrio.

El mismo equilibrio de velocidadades opuestas se encuentra en el equilibrio químico. Por lo tanto, en la reacción

$$\begin{array}{cc} \text{Estado 1} & \text{Estado 2} \\ 2H_2O \rightleftarrows & 2H_2 + O_2 \end{array}$$

La velocidad de la descomposición del H_2O se halla influida por las presiones parciales de los diversos gases presentes; en forma semejante, la velocidad de la formación de H_2O lo está por las presiones parciales. Si no hay cambio en la cantidad de H_2, O_2 y H_2O, deberá lograrse el equilibrio de las velocidades opuestas; con lo que se alcanza el equilibrio. Está bien establecido que por lo general en el equilibrio hay un equilibrio dinámico; es decir, el equilibrio químico es el resultado de un equilibrio de velocidades opuestas, y no una interrupción de la reacción.

La termodinámica y la constante de equilibrio. En esencia, la ley de acción de masas quiere decir que a una temperatura dada hay una fuerza impulsora fija para una reacción en un sentido y en otro. Pero la fuerza impulsora neta para una reacción sólo depende de las presiones parciales de los reactivos y productos, de aquí que las presiones parciales deban tener alguna relación fija, si han de corresponder a una determinada fuerza impulsora; para la reacción en que se forma agua, esta relación de presiones parciales es:

$$\frac{(P^e_{H_2})^2(P^e_{O_2})}{(P^e_{H_2O})^2} = K_p$$

La termodinámica nos da una forma concreta para la fuerza impulsora de una reacción, ΔG. Para derivar la ley del equilibrio que implica las presiones parciales, primero debemos ver la relación entre la fuerza impulsora ΔG, y la presión P. Con este propósito consideremos el cambio en energía libre durante la expansión isotérmica del agua (tratada como un gas ideal).

Para la transformación

$$\begin{array}{c} \text{Estado 1} \rightarrow \text{Estado 2} \\ H_2O(g)(P_1, T) \rightarrow H_2O(g)(P_2, T) \end{array}$$

Escribimos:

$$\Delta G_{1,2} = \Delta H_{1,2} - T\Delta S_{1,2}$$

Como $\Delta G_{1,2}$ es una función de estado, podemos realizar este cambio por cualquier camino que convenga. Escogiendo un camino reversible:

(A) $\Delta E_{1,2} = 0$

$Q_{1\to 2} = -W_{1\to 2}$

(B) $\Delta H_{1,2} = \Delta E_{1,2} + \Delta(PV)_{1,2} = 0$

(C) $\Delta S_{1,2} = Q_{1\to 2}/T = R \ln (V_2/V_1)$

(D) $\Delta G_{1,2} = \Delta H_{1,2} - T\Delta S_{1,2} = -RT \ln (V_2/V_1)$

Los pasos (A) y (B) corresponden a cualquier expansión isotérmica de un gas ideal; el paso (C) es cierto para una expansión isotérmica reversible; el paso (D) se sigue del (B) y el (C). Cada uno de estos casos sera considerado en el último capítulo. La última ecuación también puede expresarse en términos de presión

$$\Delta G_{1,2} = -RT \ln (V_2/V_1) = +RT \ln (P_2/P_1)$$

Por lo tanto, el cambio en la energía libre durante la expansión de 1 mol de gas ideal a temperatura constante está dado por

$$\Delta G_{1,2} = RT \ln (P_2/P_1)$$

Para la expansión de n moles de un gas ideal, encontramos

$$\Delta G_{1,2} = nRT \ln (P_2/P_1)$$

Podemos usar esta ecuación para obtener la relación entre ΔG y K_p mediante la consideración del cambio químico a partir de H_2O a H_2 y O_2 bajo dos condiciones:

Caso I. Condiciones de equilibrio

$$\underset{\text{gas a } P^e_{H_2O}}{2H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{gas a } P^e_{H_2}}{2H_2} + \underset{\text{gas a } P^e_{O_2}}{O_2}$$

$$\underset{\text{reactivos}}{-2G^e_{H_2O}} + \underset{\text{productos}}{(2G^e_{H_2} + G^e_{O_2})} = \Delta G^e$$

Caso II. Condiciones normales

$$\underset{\text{gas a } P^\circ = 1 \text{ atm}}{2H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{gas a } P^\circ = 1 \text{ atm}}{2H_2} + \underset{\text{gas a } P^\circ = 1 \text{ atm}}{O_2}$$

$$\underset{\text{reactivos}}{-2G^\circ_{H_2O}} + \underset{\text{productos}}{(2G^\circ_{H_2} + G^\circ_{O_2})} = \Delta G^\circ$$

En el caso I usamos el grupo de símbolos $P^e_{H_2O}$, $P^e_{H_2}$ y $P^e_{O_2}$, para representar cualquier conjunto de presiones de equilibrio para estos gases a la temperatura a que estamos estudiando la reacción, digamos 2 000° K. También $G^e_{H_2O}$, $G^e_{H_2}$ y $G^e_{O_2}$ son los valores de la energía libre por mol para cada uno de los componentes a estas presiones de equilibrio. Por la misma razón, $P^\circ_{H_2O}$, $P^\circ_{H_2}$ y $P^\circ_{O_2}$ son cada una de las presiones estándar de 1 atm; y $G^\circ_{H_2O}$, $G^\circ_{H_2}$ y $G^\circ_{O_2}$ son los valores de la energía libre por mol cuando cada uno de los gases componentes está a 1 atm de presión. Se

acostumbra usar un círculo (°) como exponente para designar las condiciones normales o estándar. En el primer miembro de la ecuación, ΔG° es el cambio en la energía libre cuando se disocian 2 moles de agua bajo las condiciones de equilibrio para formar $2H_2$ y O_2; así $\Delta G^e = 0$ debido a que el cambio en la energía libre es cero cuando se efectúa una reacción en equilibrio. ΔG^e es el cambio en la energía libre del sistema cuando dos moles de H_2O a 1 atm se disocian y se combinan para dar 2 moles de H_2 y 1 mol de O_2, cada una a la presión de 1 atm; éste es el cambio en la energía libre bajo condiciones *normales o estándar.*

Obsérvese que la expresión para el cambio en energía libre con la presión se relaciona con $G^e_{H_2O}$ y $G^\circ_{H_2O}$ mediante la ecuación

$$G^e_{H_2O} - G^\circ_{H_2O} = RT \ln (P^e_{H_2O}/P^\circ_{H_2O})$$

Para 2 moles de H_2O obtenemos

$$2G^e_{H_2O} - 2G^\circ_{H_2O} = RT \ln (P^e_{H_2O}/P^\circ_{H_2O})^2$$

ya que multiplicar el logaritmo por 2 es lo mismo que elevar al cuadrado la cantidad que está dentro del paréntesis. En forma semejante:

$$2G^e_{H_2} - 2G^\circ_{H_2} = RT \ln (P^e_{H_2}/P^\circ_{H_2})^2$$
$$G^e_{O_2} - G^\circ_{O_2} = RT \ln (P^e_{O_2}/P^\circ_{O_2})$$

Si restamos la ecuación para la energía libre bajo condiciones normales (caso II) de la que corresponde a ésta bajo condiciones de equilibrio (caso I) y sustituimos las expresiones que implican la presión para cada par, como $G^e_{H_2O} - G^\circ_{H_2O}$, obtenemos:

$$RT \ln (P^e_{H_2}/P^\circ_{H_2})^2 + RT \ln (P^e_{O_2}/P^\circ_{O_2}) - RT \ln (P^e_{H_2O}/P^\circ_{H_2O})^2 = \Delta G^e - \Delta G^\circ$$

Trasponiendo los valores de la presión para que todas las P^e estén en un término y todas las P° en el otro, nos da:

$$\Delta G^e - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{(P^e_{H_2})^2 (P^e_{O_2})}{(P^e_{H_2O})} - RT \ln \frac{(P^\circ_{H_2})^2 (P^\circ_{O_2})}{(P^\circ_{H_2O})}$$

Sin embargo, $P^\circ_{H_2} = P^\circ_{O_2} = P^\circ_{H_2O} \equiv 1$; donde

$$\Delta G^e - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{(P^e_{H_2})^2 (P^e_{O_2})}{(P^e_{H_2O})}$$

Hasta ahora no hemos tenido en cuenta el hecho de que P^e *representa la presión de equilibrio y* ΔG^e *es el cambio de energía libre en el equilibrio.* El principio de energía libre presentado en el último capítulo nos asegura que $\Delta G^e = 0$. Esto deja

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \frac{(P^e_{H_2})^2 (P^e_{O_2})}{(P^e_{H_2O})}$$

Al hablar del equilibrio, puede darse por conocido que los símbolos de P se refieren a presiones de equilibrio, a menos que se especifique otra cosa; por lo que de aquí en adelante omitiremos los exponentes e. Expresando la ecuación en forma exponencial,

$$\frac{(P_{H_2})^2 (P_{O_2})}{(P_{H_2O})^2} = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

La cantidad del lado derecho es una constante para cualquier valor fijo de T. Así, el análisis termodinámico nos da conceptos teóricos para escribir

$$\frac{(P_{H_2})^2 (P_{O_2})}{(P_{H_2O})^2} = K_p$$

en donde

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

Esta última relación se escribe frecuentemente como sigue:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K_p$$

El valor negativo del cambio de la energía libre de un sistema bajo condiciones normales es igual al producto RT *por el logaritmo natural de la constante de equilibrio.* Para simplificar la notación usada al estudiar el equilibrio desde el punto de vista de la presión parcial, es conveniente escribir

$$(P_{H_2}) \equiv (H_2)$$

Así, la ecuación de equilibrio en esta notación, es

$$K_p = \frac{(H_2)^2 (O_2)}{(H_2O)^2}$$

Para la reacción

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

la ecuación de equilibrio es

$$K_p = \frac{(H_2)(O_2)^{1/2}}{(H_2O)}$$

Como ejemplo, las curvas de la fig. 4 muestran los valores de G° para los reactivos y los productos y también los valores de G para los reactivos y los productos a las presiones en que se alcanza el equilibrio a 1 400° K. Incrementado la pre-

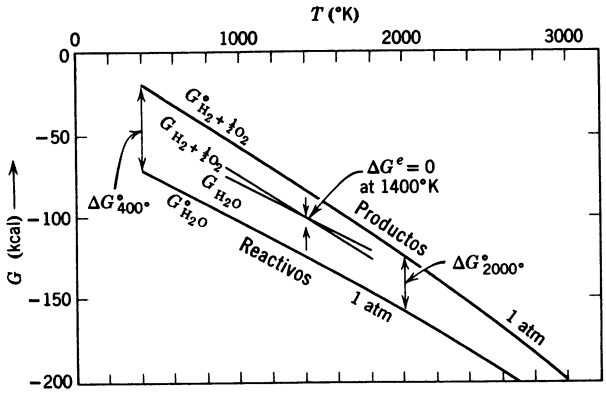
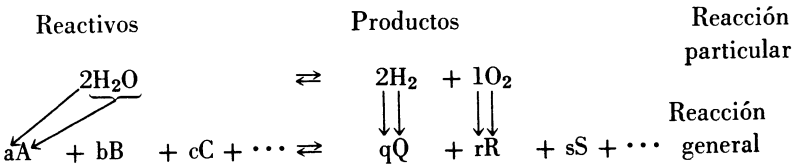


Fig. 4. H_2O (reactivos) $\rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2}O_2$ (productos)

sión del vapor de H_2O desde 1 atm hasta P_{H_2O}, su energía libre a 1 400° K se eleva desde −126 kcal hasta −100 kcal; a tal incremento de presión toda la gráfica de energía libre para el H_2O se desplaza hacia arriba como se muestra en el diagrama. Disminuyendo la presión del H_2 y del O_2 a partir de 1 atm para cada uno, hasta P_{H_2} y P_{O_2}, la energía libre de los productos disminuye desde −83 kcal hasta −100 kcal a 1 400° K; de acuerdo con esto toda la curva G de los productos, disminuye correspondientemente. Con estos valores de P, las dos curvas se cortan a 1 400° K y $\Delta G^e = 0$; así se establece el equilibrio a esta temperatura.

La ecuación general de equilibrio. Ahora desarrollemos nuestras ecuaciones en una forma más general aplicable a cualquier reacción



Las letras mayúsculas corresponden a cualquier especie de moléculas diferentes, átomos solos, iones, y todo lo que participe en las reacciones químicas como las del H_2O y H_2 y O_2 de la ecuación anterior. Las letras minúsculas corresponden a los números de moles de cada especie participante; el subíndice del H_2O; el subíndice del H_2; y el del O_2. Así obtenemos la ecuación de equilibrio en su forma general.

$$K_p = \frac{(Q)^q(R)^r(S)^s\cdots}{(A)^a(B)^b(C)^c\cdots}$$

Algunas veces conviene usar unidades de concentración en lugar de presión. Para un gas ideal la concentración en moles por litro está relacionada con la presión por medio de la ecuación del gas ideal:

$$P_A V = n_A RT$$

en donde P_A es la presión del componente A y n_A es el número de moles de A presentes en el sistema. También podemos escribir

$$\underbrace{\frac{n_A}{V}}_{\text{Concentración en moles por litro}} = \frac{P_A}{RT}$$

El símbolo n_A/V se escribirá como las fórmulas químicas dentro de paréntesis cuadrado para designar la concentración en moles por litro

$$\frac{n_A}{V} \equiv [\text{A}]$$

Así

$$\Delta G_{1,2} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = RT \ln \frac{[\text{A}]_2}{[\text{A}]_1}$$

y, con el cambio correspondiente en el estado estándar definido,

$$K_c = \frac{[\text{Q}]^q[\text{R}]^r[\text{S}]^s \cdots}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b[\text{C}]^c \cdots} = e^{-\Delta G_c^\circ/RT}$$

Para un gas, la conversión de unidades de presión a unidades de concentración está dada por la fórmula

$$\frac{[\text{Q}]^q[\text{R}]^r[\text{S}]^s \cdots}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b[\text{C}]^c \cdots} (RT)^{\Delta n} = \frac{(\text{Q})^q(\text{R})^r(\text{S})^s \cdots}{(\text{A})^a(\text{B})^b(\text{C})^c \cdots}$$

en donde $\Delta n = (\text{q} + \text{r} + \text{s} + \cdots) - (\text{a} + \text{b} + \text{c} + \cdots)$. Por lo tanto

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

También, cuando ΔG_p° se refiere al cambio en la energía libre al pasar de los reactivos a 1 atm de presión, hasta los productos a 1 atm de presión, esto se relaciona con ΔG_c, el cambio de energía libre de los reactivos en unidades de concentración, mediante la ecuación

$$\Delta G_p^\circ - \Delta G_c^\circ = -RT \ln (RT)^{\Delta n}$$

Para simplificar la notación se omitirán los subíndices p y c de los símbolos ΔG y K a menos que lo escrito no aclare las condiciones a las cuales corresponda el estado estándar especificado.

Al estudiar reacciones en solución, es preferible expresar los factores en equilibrio de reacción en unidades de concentración en lugar de las de presión. Una solución ideal es en la que se cumple la ley de Henry (pág. 271).

$$[\text{A}] = k_{\text{H}}(P_A)$$

en donde [A] es la concentración del componente A en la solución, y (P_A) es la presión del componente A en la forma gaseosa en equilibrio con la solución y k_H es la constante de la ley de Henry. Si designamos dos diferentes concentraciones de A en la solución por $[A]_1$ y $[A]_2$, las presiones correspondientes de A en el estado gaseoso en equilibrio con ellos son $(P_A)_1$ y $(P_A)_2$, entonces

$$[A]_1/[A]_2 = (P_A)_1/(P_A)_2$$

En el estado gaseoso para un gas ideal:

$$\Delta G_{gas} = (G_{gas})_2 - (G_{gas})_1 = RT \ln \frac{(P_A)_2}{(P_A)_1}$$

en donde $(G_{gas})_1$ y $(G_{gas})_2$ designan la energía libre de un mol de gas a las presiones en los estados 1 y 2, respectivamente. Como en cada uno de estos estados la parte del componente A en solución está en equilibrio con la parte del compuesto A en el estado gaseoso, tenemos que $\Delta G = 0$, ó

$$(G_{gas})_1 = (G_{soln})_1$$
$$(G_{gas})_2 = (G_{soln})_2$$

En consecuencia, al sustituir

$$\Delta G_{soln} = (G_{soln})_2 - (G_{soln})_1 = RT \ln ([A]_2/[A])_1)$$

En vista de esto, la ecuación de equilibrio en unidades de concentración también se puede aplicar a las soluciones ideales.

CALCULOS DE EQUILIBRIO

Ahora apliquemos la ley del equilibrio químico a varias reacciones específicas, para ilustrar con detalle la naturaleza del equilibrio bajo diferentes condiciones.

Síntesis del amoníaco. La reacción del nitrógeno con el hidrógeno, para formar amoníaco, ha sido estudiada extensamente con el fin de determinar el equilibrio a diversas temperaturas. La reacción se escribe como

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) = NH_3(g)$$

La expresión del equilibrio es

$$K = \frac{(NH_3)}{(N_2)^{1/2}(H_2)^{3/2}}$$

en donde los símbolos dentro del paréntesis representan las presiones parciales de los constituyentes. A 400° K el valor de K_p es 6.9 atm. Cualquiera de los siguientes grupos de los valores de las presiones satisface la condición de equilibrio:

$$\frac{(NH_3)}{(N_2)^{1/2}(H_2)^{3/2}} = \frac{(6.9 \text{ atm})}{(1 \text{ atm})^{1/2}(1 \text{ atm})^{3/2}} = 6.9$$

$$\frac{(166 \text{ atm})}{(9 \text{ atm})^{1/2}(4 \text{ atm})^{3/2}} = 6.9$$

Supongamos que comparamos esta reacción con la formación del agua a partir de sus elementos a 400° K:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$$

$$K = \frac{(H_2O)}{(H_2)(O_2)^{1/2}} = 1.73 \times 10^{29}$$

Estos datos muestran la enorme diferencia que hay entre las dos reacciones: una mezcla en la que las presiones parciales del NH_3, H_2 y N_2 son todas 1 atm, no está muy alejada del equilibrio; por otra parte, cuando todas las presiones están a 1 atm, hay una tremenda tendencia a que la reacción vaya de H_2 y O_2 a H_2O, como lo muestra el factor 10^{29}. A continuación se comparan los dos factores termodinámicos. Para

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$-53.517 = (-58.042) - (-4.525) \text{ kcal}$$

Gran tendencia de asociación — Factor de energía de asociación — Factor de probabilidad de disociación

Para

$$\tfrac{3}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}N_2(g) \rightarrow NH_3(g)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$-1.496 = -11.552 - (-10.056) \text{ kcal}$$

Factor de energía de asociación — Factor de energía de asociación — Factor de probabilidad de disociación

El gran factor de energía de 58 kcal tiende a juntar H_2 y O_2 para formar H_2O. En otras palabras, se forma el enlace O—H con la liberación de una gran cantidad de energía. Actuando en la dirección opuesta, el factor de probabilidad de disociación es impotente contra el factor dominante de energía de asociación.

Para el amoníaco, la tendencia asociativa debida al factor de energía es mucho más pequeña. La tendencia a la disociación debida al factor de probabilidad, es casi el doble. Este incremento se debe en parte al hidrógeno extra: como resultado sólo hay una pequeña tendencia a la formación de NH_3, bajo condiciones estándar, a 400 grados Kelvin.

La gráfica de log K de estas dos reacciones muestra que para el NH_3, K cambia de un valor >1 a un valor <1 aproximadamente a 450° K. A temperaturas superiores, el factor de probabilidad sobrepasa el pequeño factor de energía y domina la tendencia de disociación. Por otra parte, para el H_2O, K no llega a ser mucho menor de uno hasta que T está por encima de 4 300° K.

En conclusión, vemos que estos factores termodinámicos nos cuentan toda la historia del tipo de comportamiento químico que deberá esperarse cuando las sustancias llegan al equilibrio químico. Para encontrar el porqué los factores termodinámicos tienen los valores que se les conocen, es decir, para encontrar el porqué $\Delta H°$ es mucho más grande para la formación de H_2O que para la de NH_3, tendríamos que valernos de la mecánica cuántica.

La hidrogenación del benceno. Si se coloca en un matraz a 385° C una mezcla que contiene benceno a una presión parcial de 1 atm e hidrógeno, a una presión parcial de 1 atm, ¿cuál será la concentración de equilibrio para el ciclohexano, si $K_P \approx 10^{-3}$?

$$C_6H_{6\,g} + 3H_{2\,g} \rightleftarrows C_6H_{12\,g}$$

Al principiar:	1 atm	1 atm	0 atm	Valores de
En el equilibrio:	$1 - x$	$1 - 3x$	x	la presión

En este resumen, x representa la presión parcial de C_6H_{12} producido. Así:

$$K_P = \frac{(x)}{(1 - x)(1 - 3x)^3} = 10^{-3}$$

Debido a que la constante de equilibrio es pequeña, el numerador es más pequeño que el denominador en la relación de la presión, y la presión del producto formado deberá ser pequeña con respecto a la unidad. Así, en una aproximación inicial está permitido descartar x y $3x$ con respecto a 1. Entonces, la presión de equilibrio que resulta para el ciclohexano en dicha mezcla es casi exactamente 10^{-3} atm. Evidentemente el despreciar 10^{-3} atm cuando lo referimos a 1 es una aproximación aceptable. Por otra parte, a una temperatura elevada en donde $K = 1$, la misma aproximación de la respuesta ridícula de que $x = 1$; x no puede despreciarse con respecto a 1; y deberá resolverse una ecuación de cuarto grado para determinar el valor de x.

Muchas veces es necesario efectuar un cálculo de este tipo con constantes de equilibrio mucho más grandes que 1, v.gr., 10^3. Si la expresión de equilibrio es

$$\frac{(x)}{(1 - x)(1 - 3x)^3} = 10^3$$

no se puede hacer ninguna aproximación, pero se puede evitar resolver la ecuación de cuarto grado, debido a que el equilibrio es reversible. En otras palabras, se encuentra el mismo valor para las presiones de equilibrio suponiendo que todo el

benceno reacciona para formar ciclohexano, y entonces el sistema alcanza el equilibrio partiendo del ciclohexano producido. Así:

$$C_6H_{12}(g) \rightleftarrows 3H_2(g) + C_6H_6(g)$$

Al principio:	0.33 atm	0 atm	0.66 atm	presiones
En el equilibrio:	$0.33 - x$	$3x$	$0.66 + x$	

La constante de equilibrio para esta reacción es $1/10^3$; cuando sustituimos estos valores en la nueva expresión de equilibrio, obtenemos

$$\frac{(0.66 + x)(3x)^3}{(0.33 - x)} = 10^{-3}$$

Como $K = 10^{-9}$, x debe ser pequeña, y puede desecharse con respecto a 0.33 y 0.66. Entonces la expresión anterior se convierte en

$$\frac{(0.66)}{(0.33)} 27x^3 = 10^{-3}$$

y

$$x = 0.026$$

Por lo tanto, las presiones parciales de equilibrio son

$$P_{C_6H_6} = 0.69 \text{ atm}; \quad P_{H_2} = 0.08 \text{ atm}; \quad \text{y} \quad P_{C_6H_{12}} = 0.30 \text{ atm}$$

En general, es posible simplificar las ecuaciones desechando una de las incógnitas en una suma o una diferencia; sin embargo, esto debe hacerse con precaución y, después de completar el problema, deberá comprobarse, para ver si la respuesta es razonable tomando en consideración las aproximaciones usadas.

Descomposición de PCl_5. Si se pone 1 mol de PCl_5, en un recipiente de 10.0 litros y se calienta a 250° C, se descompondrá parcialmente hasta un estado en equilibrio:

$$PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Tanto los reactivos como los productos son gaseosos a esta temperatura. Si en el equilibrio la cantidad de cloro es 0.47 moles, ¿cuál es el valor de K_c? Al principio, hay una concentración de PCl_5 de 0.100 moles por litro; en el equilibrio hay 0.047 moles de cloro por litro. Así,

$$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Al principio	0.100	0	0	Moles por litro
En el equilibrio	$0.100 - 0.047$	0.047	0.047	

$$K_c = \frac{[0.047][0.047]}{[0.053]} = 0.042$$

¿Cuál es el valor de K_P en esta reacción? De acuerdo con la relación derivada anteriormente, la relación entre K_P y K_c es

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n}$$

Para expresar la concentración en términos de moles por litro, el valor de R deberá darse en litros atmósferas, y el de T en grados Kelvin. En esta reacción particular el cambio en el número de moles es 1. Sustituyendo los valores de n, R, T y K_c

$$K_P = (0.082 \times 523)(0.042) = 1.80$$

¿Qué cantidad de cloro se habría producido si la presión se hubiera centuplicado mediante la reducción del volumen a 0.1 lt? La concentración inicial de PCl_5, cambia de 0.1 moles por litro a 10 moles por litro. De aquí que

	PCl_5	$\rightleftarrows$ PCl_3	+ Cl_2	
Al principio	10	0	0	moles por litro
En el equilibrio	$10 - x$	x	x	

Sustituyendo estos valores en la expresión para K_c, encontramos

$$\frac{[x]^2}{[10 - x]} = 0.042 \quad \text{ó} \quad \frac{[x]^2}{[10]} \approx 0.042$$

así que $x = 0.65$ ó 6.5% del PCl_5 se descompone.

Compárese esto con la primera reacción que se llevó a cabo a una presión un poco más baja. En esta reacción, la cantidad de PCl_5 descompuesta fue aproximadamente 47%. Por lo tanto, al aumentar la presión, se descompone menos PCl_5. Este es un hecho importante. Al reexaminar la ecuación que describe esta reacción, vemos que se descompone 1 mol de PCl_5 dando 2 moles de producto. Como sólo participan gases, esto quiere decir que, cuando la reacción se efectúa en un recipiente cerrado, la descomposición va acompañada por un aumento en la presión. Así es que, a medida que la presión inicial aumenta, ocurre un desplazamiento en el equilibrio, que tiende a contrarrestar el aumento de presión; por lo que es más difícil que el PCl_5 se descomponga.

Principio de Le Chatelier y cambio de presión. En el principio de *Le Chatelier*, está incluida una generalización de este tipo de comportamiento. Este principio enuncia: *Si por cualquier acción (cambios de presión, de temperatura, de concentración) se produce un desplazamiento en el estado de equilibrio, la naturaleza de este desplazamiento es tal, que la acción inicial tiende a reducirse en magnitud.* En el sistema PCl_5, cuando se aumenta la presión total, se desplaza el equilibrio en tal forma que disminuye el aumento de presión. El mismo efecto se encuentra en la hidrogenación del benceno. Si se aumenta la presión sobre la mezcla benceno-hidrógeno, hay un rendimiento más alto de ciclohexano, el cual, reduce el aumento de

presión. Posteriormente se examinará la aplicación del principio de Le Chatelier a los efectos producidos por cambios de temperatura.

Equilibrio bajo presión constante. Si se pone una muestra de PCl_5 en un cilindro cerrado en un extremo por un pistón muy bien ajustado, y se mantiene la presión a 1 atm hasta que se alcanza el equilibrio, ¿cuál será la presión parcial del cloro? Este problema requiere un tratamiento ligeramente diferente. Aquí, en lugar de efectuar la reacción en un volumen constante, se efectúa a presión constante. Esta reacción puede quedar representada por

	$PCl_5(g) \rightleftarrows$	$PCl_3(g) +$	$Cl_2(g)$	
Inicial:	$P_0 = 1$	0	0	atm
Equilibrio:	$P - x$	x	x	

en donde $P - x$ es la presión de PCl_5 cuando se ha alcanzado el equilibrio. La presión total en el sistema será la presión del PCl_5 más de la de PCl_3 más la de Cl_2:

$$P_{PCl_5} + P_{Cl_2} + P_{PCl_3} = 1$$
$$P - x + x + x = 1$$

y

$$K = \frac{(PCl_3)(Cl_2)}{(PCl_5)} = \frac{x^2}{P - x} = 1.80$$

P puede eliminarse, en vista de la relación entre P y x. Entonces la ecuación puede escribirse

$$x^2/(1 - 2x) = 1.80$$

En esta ecuación, $2x$ no puede despreciarse con respecto a 1. Si fuera despreciada, resultaría una solución en donde x tendría un valor mayor de 1, una respuesta ridícula. La ecuación debe, por lo tanto, resolverse exactamente. Trasponiéndola, nos da la forma cuadrática:

$$x^2 + 3.60x - 1.80 = 0$$

así que

$$x = -1.80 \pm 2.24(5)$$

El valor negativo para x no tiene significado físico, la presión parcial del cloro es 0.445 atm cuando la presión total es 1 atm.

Equilibrio heterogéneo. Las reacciones que se acaban de exponer son llamadas homogéneas, porque tanto los reactivos como los productos están en la misma fase. Si uno o más de los componentes están en diferentes estados físicos, se requiere un

procedimiento algo diferente. Como ejemplo, consideremos la descomposición del NOBr, la cual se realiza de acuerdo con la ecuación

$$2NOBr \leftrightarrows 2NO + Br_2$$

Si ponemos NOBr dentro de un matraz a 1 atm y 25° C se descompone el 23% del compuesto. Calculemos K_p así como el porcentaje de descomposición si la presión inicial es 2 atm, 4 atm y 8 atm. A primera vista este problema parece exactamente igual al que hemos resuelto para el PCl_5. Sin embargo, los cálculos reales se complican por el hecho de que la presión de vapor del bromo a 25° C es 0.282 atm. Podemos calcular K_p a partir de los siguientes grupos de datos

	$2NOBr$	$\rightleftarrows$	$2NO$	+	Br_2
Al principio	1		0		0 atm
En el equilibrio	$1 - 0.23$		0.23		0.115

La expresión para K_p es

$$K_p = (Br_2)(NO)^2/(NOBr)^2$$

Si sustituimos por las presiones, encontramos:

$$K_p = \frac{(0.115)(0.23)^2}{(0.77)^2} = 1.0 \times 10^{-2}$$

Ahora que conocemos el valor de K_p podemos determinar qué porcentaje de descomposición se producirá a 2 atm. Designemos la presión del NO formado con x. Bajo estas condiciones, podemos resumir lo que está pasando en la ecuación siguiente

	$2NOBr$	$\rightleftarrows$	$2NO$	+	Br_2
Al principio	2		0		0 atm
En el equilibrio	$2 - x$		x		$x/2$

Si ponemos estos valores en la expresión del equilibrio

$$\frac{(x/2)(x)^2}{(2 - x)^2} = 1.0 \times 10^{-2}$$

El valor de las diferentes cantidades es tal que no podemos despreciar x con respecto a 2 y obtener una respuesta razonablemente exacta. Por lo tanto, debemos resolver la ecuación cúbica resultante. Si hacemos esto, encontramos que x es igual a 0.38 y a esta presión más elevada se descompondrá un 19% del NOBr, comparado con el 23% de descomposición a 1 atm. Esta tendencia está predicha por el principio de Le Chatelier. La reacción total implica el cambio de 2 moles de reac-

tivos en 3 moles de producto. Si aumentamos la presión, disminuirá el porcentaje de descomposición. Vale la pena señalar que la presión del bromo calculado en este ejemplo es 0.19 atm. Tal presión puede obtenerse sin condensar el bromo gaseoso hasta bromo líquido; de aquí que este problema sea exactamente igual a cualquier otro de equilibrio, que trate de una reacción homogénea en la fase gaseosa. Determinemos ahora el porcentaje de descomposición a 4 atm. La expresión del equilibrio estará dada por

$$\frac{(x/2)(x)^2}{(4-x)^2} = 1.0 \times 10^{-2}$$

en donde de nuevo x representa la presión del NO formado. Si resolvemos esta ecuación, encontramos que $x = 0.61$. Sobre la base de que $x/2$ es la presión del bromo, esto proporciona un valor de 0.30 atm. Tal presión parcial no puede existir a 25° C. El bromo gaseoso se condensará para formar algo de bromo líquido, con una presión máxima del bromo de 0.28 atm; de aquí que este es el valor que debemos usar en la expresión del equilibrio. La expresión correcta del equilibrio para esta reacción es:

$$\frac{x^2}{(4-x)^2}(0.28) = 1.0 \times 10^{-2}$$

Podemos trasponer esto como sigue:

$$\frac{x^2}{(4-x)^2} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{0.28} = 3.6 \times 10^{-2} = K'$$

Esto es un ejemplo del cambio de la expresión de equilibrio, siempre que uno de los dos componentes se presente en el estado líquido o sólido, porque entonces su presión debe ser la presión de vapor a la temperatura en cuestión. Debido a que la presión de vapor no varía con la presión total sobre el sólido o el líquido, entra en la ecuación del equilibrio, no como una variable, sino como una constante y, como tal, generalmente se le incorpora a la constante del equilibrio, la cual toma así un nuevo valor para el equilibrio *heterogéneo*.

Regresando a la ecuación, si sacamos la raíz cuadrada de ambos miembros de esta ecuación, obtenemos

$$\frac{x}{4-x} = 1.9 \times 10^{-1}$$

Entonces podemos despejar x como sigue:

$$x = 0.76 - 0.19x = 0.64$$

A partir de este valor de x, podemos calcular que el porcentaje de descomposición a 4 atm es 16%

Una vez que aparece la fase líquida de bromo, el resultado de la aplicación del principio de Le Chatelier a esta reacción proporciona una respuesta diferente de la que obtendríamos si tanto los reactivos como los productos fueran gases. Si pasamos a calcular la tercera parte de este problema, obtenemos para la expresión del equilibrio

$$\frac{x}{8-x} = 1.9 \times 10^{-1}$$

y, si despejamos x, encontramos que es igual a 1.28 atm, lo que corresponde otra vez más a una descomposición del 16%. A partir de esto, es evidente que, en cuanto aparece la fase líquida del bromo puro, el rendimiento en el equilibrio ya no depende de cuánto bromo está presente, sino sólo del hecho de que hay una pequeña cantidad de bromo en forma de líquido. Explicando esto de otra manera, podemos decir que, una vez que aparece el bromo líquido, es factible escribir una nueva expresión del equilibrio

$$K' = \frac{K_p}{(\text{presión de vapor del bromo})} = \frac{(NO)^2}{(NOBr)^2}$$

Como Δn es ahora cero, K'_p— K'_c y podemos escribir

$$\frac{(NO)^2}{(NOBr)^2} = K'_p = K'_c = 3.6 \times 10^{-2} = \frac{[NO]^2}{[NOBr]^2}$$

Por lo tanto, la concentración efectiva de Br_2 en esta expresión es la unidad. Siempre que esté presente una fase líquida pura o una fase sólida pura, podemos asignar el valor de la unidad a estas fases puras en la expresión de equilibrio y aún tenemos una constante de equilibrio que describirá el comportamiento del sistema. Este método de escribir la constante de equilibrio ha llegado a ser uno de los más comunes, y lo usaremos en este libro.

Convenciones. Podemos lograr una simplificación considerable en la notación utilizando una convención común en la que la expresión de equilibrio se escribe como sigue:

$$\frac{(Q)^q(R)^r\cdots}{(A)^a(B)^b\cdots} = K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$$

y el significado del signo ( ) depende del estado de la sustancia: *para un gas, ( ) significa la presión parcial en atmósferas; para una sustancia líquida o sólida pura, ( ) es la unidad; para las especies de solutos en un líquido, ( ) es la molalidad (~ molaridad para soluciones diluidas). Con esta convención ΔG° es el cambio de energía libre estándar cuando ( ) = 1 para cada reactivo y producto;* por lo tanto, podemos suprimir los subíndices de K y ΔG°.

Para ver cómo funcionan estas convenciones en la práctica, consideremos un último ejemplo. El óxido de estaño se puede reducir a estaño metálico con hidrógeno gaseoso. Esta reacción es un ejemplo típico de una reacción química heterogénea. En la ecuación

$$SnO(s) + H_2(g) \leftrightharpoons Sn(l) + H_2O(g)$$

el óxido de estaño y el estaño están presentes como fases separadas y cada una es pura. A 800°C y a una presión total de 10 atm, la concentración en el equilibrio de hidrógeno resulta ser el 22% de la fase gaseosa. Por lo tanto, la expresión en el equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{(H_2O)(Sn)}{(H_2)(SnO)} = \frac{(H_2O)}{(H_2)}$$

$$K = \frac{7.8}{2.2} = 3.5$$

ya que (Sn) = 1 y (SnO) = 1.

Equilibrio físico. En el capítulo 8 examinamos el equilibrio vapor-líquido desde el punto de vista estadístico y se llegó a la ecuación para la presión de vapor

$$P = \frac{RT}{v_f} e^{-\Delta H_v^\circ / RT}$$

o, en la forma logarítmica,

$$\ln P = \ln \frac{RT}{v_f} - \frac{\Delta H_v^\circ}{RT}$$

En esta ecuación, ΔH_v°, es el calor de vaporización a 1 atm, es decir, el cambio de entalpia estándar, y v_f es el volumen libre Los otros símbolos tienen el significado ordinario.

Las ecuaciones anteriores se derivaron sobre la base de algunas consideraciones definidas en relación al estado líquido. También podemos derivar una ecuación de presión de vapor mediante la termodinámica sin consideraciones acerca de la naturaleza del estado líquido. Esto se hace como sigue:

$$A_l \rightleftarrows A_g$$

$$\frac{(A_g)}{(A_l)} = P = K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

donde hemos usado las reglas usuales. ΔG_v° es el cambio en energía libre cuando se evapora un mol de líquido para formar un mol de vapor a la presión de 1 atm. En vista de la ecuación que define. $\Delta G_v^\circ = \Delta H_v^\circ - T\Delta S_v^\circ$, podemos escribir nuevamente la expresión de equilibrio como:

$$P = e^{+\Delta S_v^\circ/R}\, e^{-\Delta H_v^\circ/RT} \quad \text{ó} \quad \ln P = \frac{\Delta S_v^\circ}{R} - \frac{\Delta H_v^\circ}{RT}$$

Comparada con la otra ecuación de presión de vapor, encontramos que ambos concuerdan siempre y cuando

$$\Delta S_v^\circ = R \ln \frac{RT}{v_f} = R \ln \frac{V_0}{v_f}$$

en donde hemos escrito RT, el volumen de un mol de gas ideal a una temperatura T y una presión de 1 atm, como V_0. Ahora deberá recordarse que el modelo (pág. 250) en que se basó la primera ecuación de presión de vapor suponía que las moléculas de líquido eran como las de un gas, pero confinadas a un volumen v_f por mol. Como el término $R \ln (V_0/v_f)$ es realmente el cambio de entropia cuando se expansiona un mol de gas desde el volumen v_f hasta llenar un volumen V_0 (pág. 354), las dos ecuaciones de presión de vapor son mutuamente compatibles.

En el capítulo 9 se derivaron ecuaciones para los siguientes equilibrios basándose en un modelo estadístico:

$$A_s \rightleftarrows A_{soln}$$
$$A_{soln} \rightleftarrows A_g$$

Se deja al estudiante relacionar estas expresiones con las derivadas con base en el equilibrio termodinámico.

Variación de la constante de equilibrio con la temperatura. Todas las constantes en el equilibrio se pueden escribir como sigue:

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$$

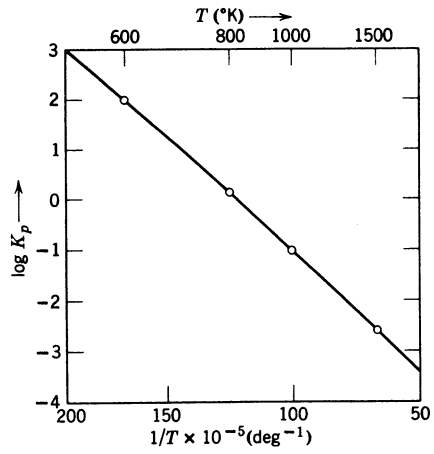


Fig. 5. $\log K_p$ para $C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$.

Si ponemos el logaritmo y usamos la ecuación que define a $\Delta G°$, podemos escribir

$$\ln K = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R}$$

Para un intervalo pequeño de temperaturas, $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a menudo son prácticamente constantes. Cuando esto es cierto, esperamos que las gráficas de ln K contra $1/T$ sean lineales. Las figuras 5, 6 y 7 muestran varias de tales gráficas, que son verdaderamente lineales.

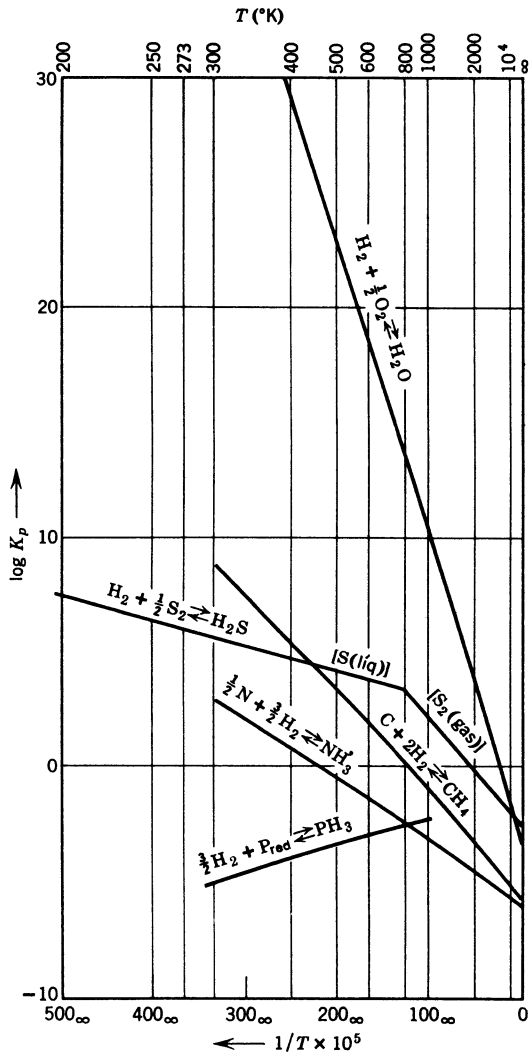


Fig. 6. Gráficas lineales para log K_p contra $1/T$ (unidades basadas en atm) (Ref. 1).

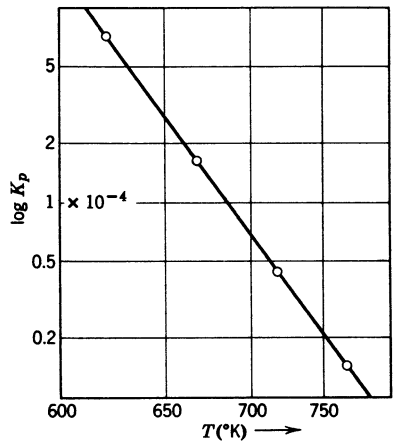


Fig. 7. Variación de K_p con T para $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$. (Según A. T. Larson y R. L. Dodge.)

Siempre que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ sean realmente constantes, podemos escribir nuevamente la ecuación anterior de una manera tal que se elimine el término en $\Delta S°/R$. Si K_2 es constante de equilibrio a T_2, y K_1 la constante de equilibrio a T_1. Entonces:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H°}{RT_1} + \frac{\Delta S°}{R}$$

y

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H°}{RT_2} + \frac{\Delta S°}{R}$$

Cuando restamos estas dos ecuaciones obtenemos

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H°}{R}\left\{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right\}$$

Si $T_2 = T_0$, la temperatura a la cual K_2 es la unidad, podemos suprimir el subíndice 1 y escribir:

$$\ln K = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta H°}{RT_0}$$

Este es un método alterno para llegar a la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Principio de Le Chatelier y cambio de la temperatura. La evaporación de un líquido hasta el estado gaseoso absorbe calor

$$H_2O_{\text{líq}} \rightarrow H_2O_{\text{vap}}$$
$$-H_{\text{líq}} + H_{\text{vap}} = \underset{\substack{\text{cantidad}\\ \text{positiva}}}{\Delta H}$$

Si hay un poco de agua líquida en equilibrio con vapor dentro de un recipiente cerrado y se introduce calor en el interior del recipiente (elevando la temperatura),

entonces aumenta la presión de vapor y pasa más líquido al estado de vapor para aumentar la presión y restaurar el equilibrio. Así, el cambio en equilibrio es el calor absorbido que fue el factor de la perturbación inicial, así como se desplaza el equilibrio para "absorber" o reducir la presión, si ésta es el factor perturbante.

También se encontraría el mismo desplazamiento en el equilibrio químico. Si el valor de ΔH es positivo para la reacción como está escrita, entonces el desplazamiento en el equilibrio es de la izquierda a la derecha, a medida que aumente la temperatura, ya que en esa dirección de desplazamiento absorbe calor

$$H_2O \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$
$$\Delta H > 0$$

Aumentando la temperatura se desplaza la reacción de izquierda a derecha. Pero en la reacción inversa

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$
$$\Delta H < 0$$

aumentando la temperatura se desplaza la reacción de derecha a izquierda.

En algunos de los capítulos que siguen, se expondrá la química de los diversos elementos de la tabla periódica, ilustrándose con varios ejemplos de equilibrio químico y estudiando la forma en la que son influidos por los factores termodinámicos de energía y de probabilidad.

PROBLEMAS

(Usense los datos del apéndice o las gráficas de este capítulo cuando se requiera).

1. Utilizando las gráficas de la fig. 2 trácense las correspondientes a la energía libre del vapor de agua a 2 atm y a 0.5 atm, suponiendo que el vapor se comporta como un gas ideal. A partir de la intersección de estas curvas con la curva para la energía libre del agua líquida, determínense las temperaturas a las cuales estarán en equilibrio, a estas presiones, el vapor de agua y el agua líquida. Compruébense los resultados con la tabla para la presión de vapor del agua que está en el apéndice.

2. A partir de la curva de la fig. 6, determínese el valor de K en el punto de ebullición normal del agua. ¿Cuáles son las concentraciones de H_2 y O_2 formados a partir de la disociación del vapor de agua bajo estas condiciones de equilibrio?

3. Calcúlese la presión de NH_3 a 100°C para que la presión parcial de H_2, que resulta de la disociación del NH_3, iguale a la presión parcial de H_2 formado por la disociación de H_2O a 1 atm y 100°C. *Resp.* 8×10^{41} atm.

4. Si se calienta vapor de agua a 25°C y 10^{-8} atm dentro de un bulbo de vidrio cerrado ($V = 10$ cm^3) hasta 1 000°K, ¿cuál será la concentración en el equilibrio de O_2?

5. Calcúlese la presión total de equilibrio cuando se disocia 1 mol de CH_4 formando C y H_2 a 1 000°K. $V = 1$ litro. *Resp.* 95 atm.

6. Trácese una gráfica de $\Delta H°$ y $T\Delta S°$ para la síntesis de NH_3 a partir de sus elementos dentro del intervalo de 300° a 1 000°K. $\Delta H° = 11.00$ kcal a 300° y -13.3 kcal a 1 000°K.

7. Calcúlese la constante de equilibrio para la reacción $CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO_2$ a 298°K, junto con los valores a esta temperatura de $\Delta H°$, $T\Delta S°$ y $\Delta G°$.

8. Si 1 mol de fósforo gaseoso (P_4) está en contacto con 3/2 moles de H_2 en un volumen de 20.0 litros a 600°K, ¿cuál será la relación en el punto de equilibrio del H_2 al PH_3?

Resp. 0.6×10^3.

★**9.** Calcúlese el cambio de energía libre para la reacción de CH_4 con Cl_2 para formar $CHCl_3$ a 500°, 1 000° y 2 000°K. ¿A qué temperatura estará 1 atm de H_2, Cl_2 y $CHCl_3$ en equilibrio con el carbono? (Búsquense datos en el apéndice.)

10. Efectúense cálculos semejantes a los del problema anterior para el CCl_4.

11. Escríbanse las constantes de equilibrio para las reacciones siguientes y enúnciese claramente el significado convencial de ( ) en la expresión de equilibrio.

(a) $Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightleftarrows 4H_2O(l) + 3Fe(s)$

(b) $2C_6H_6(l) + 15O_2(g) \rightleftarrows 12CO_2(g) + 6H_2O(l)$

(c) $3CO(g) + 7H_2(g) \rightleftarrows C_3H_8(g) + 3H_2O(l)$

(d) $Al^{+3}(aq) + 3OH^-(aq) \rightleftarrows Al(OH)_3(s)$

(e) $NH_4OH(aq) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

12. Calcúlese la cantidad de estaño que puede formarse por la reducción del SnO con 1 mol de H_2 dentro de un recipiente cerrado a 800°C si la presión inicial del hidrógeno es 1 atm. Repítanse los cálculos cuando la presión inicial del hidrógeno es 10 atm. La constante de equilibrio para la reacción es 3.5.

13. La descomposición del NOBr se efectúa a 25°C como sigue:

$$2NOBr \rightarrow 2NO + Br_2 \qquad K = 1.0 \times 10^{-2}$$

Calcúlese la cantidad de Br_2 formado cuando se descompone dentro de un matraz cerrado 1 mol de NOBr a una presión inicial de 2 atm.

14. Calcúlese el valor de K_c para la descomposición del NOBr.

15. ¿Cuánto bromo se formará en un matraz de 10 litros a 25°C si hay en equilibrio una mezcla de 50 — 50 de NO y NOBr? La presión inicial es 10 atm. ¿Cuál sería la presión final?

★**16.** Una corriente de hidrógeno gaseoso se satura con agua a 50°C y a una presión total de 1 atm. Entonces se pasa este gas a través de una cámara calentada a 800°C la cual contiene SnO. Si se mantiene en 1 atm la presión del gas de entrada, el gas de salida y el gas que está dentro de la cámara, ¿cuál es la composición del gas a la salida? Supóngase que se alcanza el equilibrio. Véase el problema 12.

17. La constante de equilibrio para la reacción

$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$$

es 1.0×10^{-6} a 154°C y 1.0×10^{-3} a 210°C. Calcúlese $\Delta H°$ para esta reacción. *Sugerencia:* $\Delta H°$ y $\Delta S°$ ordinariamente varían poco con la temperatura.

18. La constante de equilibrio es 1.0×10^{-6} para la reacción

$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2 \text{ a } 154°C$$

Todas las combinaciones siguientes se refieren a 154°C, y usando un catalizador apropiado.

(a) Si se coloca 1 mol de C_6H_{12} a 5 atm dentro de un bulbo, ¿cuántos moles de C_6H_6 se formarán?

(b) Si se coloca en el mismo bulbo 1/2 mol de C_6H_{12} y 1/2 mol de H_2, ¿cuántos moles de C_6H_6 se formarán?

(c) Si se colocan en el mismo bulbo 1/2 mol de C_6H_{12} y 1/2 mol de C_6H_6, ¿cuántos moles de H_2 se formarán?

(d) Si se colocan en el mismo bulbo 1/2 mol de C_6H_6 y 1/2 mol de H_2, ¿cuántos moles de C_6H_{12} se formarán?

(e) Si inicialmente se encuentran en este bulbo 10 moles de C_6H_{12}, ¿cuántos moles de C_6H_6 se formarán?

(f) Si inicialmente están presentes en el bulbo 3 moles de C_6H_{12} y 6 moles de C_6H_6, ¿cuántos moles de H_2 se formarán?

(g) Si inicialmente están presentes 3 moles de C_6H_6 y 7 moles de H_2, ¿cuántos moles de H_2 se formarán?

★19. A una temperatura dada y a una presión total de 1 atm, se colocan dentro de un cilindro una mezcla de N_2 e H_2 (relación 1:3). La presión total se mantiene a 1 atm, reaccionando el 15% de N_2 para formar NH_3. ¿Cuál es el valor de K?

14

Equilibrio en Disolución

PROPIEDADES DEL AGUA PURA

Propiedades físicas. Debido al enlace de hidrógeno, el agua es un líquido con residuos de cristalinidad. Si escogemos una determinada molécula de agua y desde ella "observamos", las más próximas a ella, advertiremos que tienen una orientación similar a la que se encuentra en el hielo. Esta estructura es marcada en las cercanas, pero es menos aparente para las moléculas más alejadas. El tamaño promedio de estas regiones ordenadas disminuye a medida que aumenta la temperatura y el movimiento molecular se vuelve más violento; de aquí que el agua líquida no sea H_2O, sino $(H_2O)_n$ en donde n varía con la temperatura. Los líquidos que muestran este tipo de comportamiento son llamados líquidos *asociados*, para distinguirlos de los líquidos ideales.

La estructura del hielo es semejante a la del SiO_2; en el SiO_2, los grupos tetraédricos SiO_4 están unidos por sus vértices; esto produce una red gigantesca que se mantiene unida por enlaces Si—O—Si. La unidad en el hielo es un tetraedro de OH_4 que está distorsionado en tal forma que dos de los hidrógenos están más cerca del oxígeno central que los otros dos (pág. 256). Estos tetraedros se hallan unidos mediante sus vértices (es decir, por enlaces O—H—O) para formar una red semejante a una de las estructuras del cuarzo. La molécula gigante resultante tiene una estructura relativamente abierta, como consecuencia de los enlaces de hidrógeno dirigidos.

Cuando se funde el hielo, aumenta la energía promedio de la molécula del agua; este aumento permite la ruptura de algunos enlaces de hidrógeno, pero las fuerzas de hidrógeno, que producen la distribución tetraédrica en el hielo, aún están operando; de aquí que se conserven restos de la distribución tetraédrica. En otras palabras, destruimos un gran cristal de hielo y formamos numerosos microcristales de hielo. Como hay una constante asociación y disociación de las moléculas de agua para formar y destruir estos cristalitos, los cuales sólo existen en el sentido estadístico.

La mayoría de los compuestos disminuye su densidad cuando se funden, pero el agua líquida es más densa que el hielo. La fig. 1 muestra una gráfica de la densidad

del agua por encima y por debajo de su punto de fusión; la densidad más baja del hielo está asociada con la estructura abierta requerida para el enlace de hidrógeno. Cuando el hielo se funde, se destruyen algunos enlaces y, junto a esto, la estructura abierta asociada con el hielo cambia a un empacamiento más denso.

Ordinariamente la densidad de un líquido disminuye con el aumento de temperatura. A temperaturas más altas las moléculas vibran con más violencia y requieren más espacio. En el agua, encontramos dos efectos en competencia; al aumentar la temperatura, las vibraciones de las moléculas individuales requieren más espacio; pero, al mismo tiempo, la estructura abierta residual (requerida para el enlace de hidrógeno) se rompe por la violencia creciente del movimiento molecular y resulta un empacamiento más denso. Por debajo de 4°C (véase fig. 1), el factor de ruptura de la estructura es más importante, y esto conduce a un aumento en la densidad, a pesar de que a éste se opone la expansión normal del líquido. Por encima de 4°C, domina la expansión normal del líquido, pero el rompimiento de la estructura aún es evidente por debajo de 60°C. Sólo cerca del punto de ebullición la densidad varía con la temperatura, como es de esperarse para un líquido normal.

Disociación del agua pura. La elevada constante dieléctrica del agua la hace un disolvente ideal para la disociación de electrólitos, debido a que el trabajo requerido para separar en el agua dos partículas de cargas opuestas es sólo la octagésima parte del requerido para separar esas dos partículas en el vacío. Aunque el enlace O—H en el agua no es iónico, es fuertemente polar, no es sorprendente, por lo

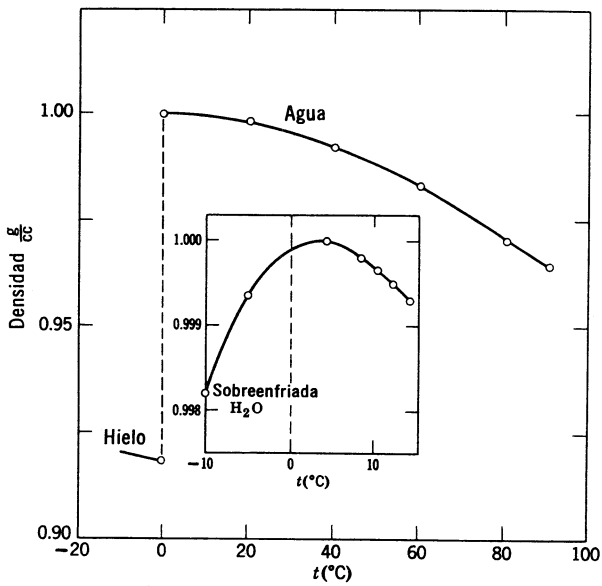


Fig. 1. Densidad del agua.

tanto, encontrar que el agua "se disuelve" en el agua para formar iones. Tales reacciones pueden ser representadas por las ecuaciones

$$HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$$
$$OH^- \rightleftarrows H^+ + O^{-2}$$

Como el enlace O—H no es totalmente iónico, la disociación no es grande. La constante de equilibrio para la primera reacción es 1.0×10^{-14}, y la de la segunda es aproximadamente 10^{-37} (Generalmente hablamos del agua como un disolvente.)

Escribimos las expresiones de equilibrio para la disociación del agua como sigue:

$$(H^+)(OH^-) = 1.0 \times 10^{-14}$$
$$\frac{(H^+)(O^{-2})}{(OH^-)} = 10^{-37}$$

Si consideramos sólo la primera disociación del agua pura, la concentración de iones hidrógeno es igual a la de iones oxhidrilo, y $(H^+) = (OH^-) = 10^{-7}$. Así, en el agua normal, tanto la concentración del ion hidrógeno como la del ion oxhidrilo es 10^{-7} molar. A partir de la segunda expresión de equilibrio, se deduce que la concentración calculada para el ion óxido es 10^{-37} molar. En otras palabras, si introducimos iones óxido dentro del agua, reaccionan casi totalmente con los protones para formar iones oxhidrilo.

La disociación del agua en iones hidrógeno y oxhidrilo proporciona una base conveniente para la clasificación de las disoluciones acuosas. Cuando la concentración de ion hidrógeno es igual a la concentración de ion oxhidrilo, llamamos a la disolución *neutra;* cuando la concentración de ion hidrógeno es mayor que la concentración del ion oxhidrilo, llamamos a la disolución *ácida;* cuando la concentración de ion hidrógeno es menor que la concentración de ion oxhidrilo llamamos a la disolución *básica.*

pH. Al tratar los iones hidrógeno y oxhidrilo, es común expresar sus concentraciones en términos del pH. El pH está definido por la ecuación

$$pH \equiv -\log (H^+)$$

La cantidad correspondiente para el ion oxhidrilo es

$$pOH \equiv -\log (OH^-)$$

Obsérvese que, a *mayor* valor del pH, *menor* es el valor de la concentración de ion hidrógeno. Una disolución neutra tiene un pH de 7; un pH *menor* que éste indica una disolución ácida, y un pH *mayor* indica una disolución básica.

El pH y el pOH no son independientes. El equilibrio entre los iones hidrógeno y oxhidrilo se satisface para todas las disoluciones acuosas; por lo tanto

$$(H^+)(OH^-) = 10^{-14}$$

ó

$$\log (H^+) + \log (OH^-) = -14$$

de donde

$$pH + pOH = 14$$

DISOCIACION EN DISOLUCIONES

Mecanismo de disociación. La pregunta de si una sustancia soluble se disocia o no en el agua, únicamente puede responderse considerando todos los pasos involucrados cuando se produce la disociación. A continuación se expuso una serie de pasos:

$MX_{2\,s} \rightarrow MX_{2\,g}$	sublimación	*(a)*
$MX_{2\,g} \rightarrow M_g + 2X_g$	ruptura de enlace	*(b)*
$M_g \rightarrow M_g^{+2} + 2e_g^-$	ionización	*(c)*
$2(X_g + e_g^- \rightarrow X_g^-)$	afinidad electrónica	*(d)*
$M_g^{+2} +$ agua $\rightarrow M_{aq.}^{+2}$	hidratación	*(e)*
$2(X_g^- +$ agua $\rightarrow X_{aq.}^-)$	hidratación	*(f)*

Estos se suman para producir

$$MX_{2\,s} \rightarrow M_{aq.}^{+2} + 2X_{aq.}^-$$

Así, un compuesto cristalino MX_2 se puede disolver y disociar en el agua mediante los siguientes pasos:

(a) vaporización del material cristalino, para formar moléculas gaseosas;
(b) disociación de esta molécula en átomos;
(c) y *(d)* la formación de iones gaseosos a partir de estos átomos;
(e) y *(f)* la solvatación de estos iones gaseosos en el agua.

Otro proceso posible de disolución puede ocurrir por vía del paso *(a)*, seguido de la disolución en el agua de las moléculas gaseosas.

$$MX_{2\,g} + \text{agua} \rightarrow MX_{2\,aq.} \quad (b')$$

La disolución puede producirse con disociación o sin ella, dependiendo de las energías libres relativas. Si las energías libres para ambos procesos son desfavorables, no hay disolución.

De los términos de energía expuestos, el que se refiere a la hidratación es el más difícil de medir o calcular. El proceso de solvatación catiónica implica el llevar el extremo negativo de una molécula de agua hasta el catión. La energía liberada

está determinada por el campo eléctrico que se halla en el exterior del catión. Así, la energía de hidratación depende de factores semejantes a aquéllos que determinan la energía de ionización (pág. 77). Para iones de un determinado tamaño y carga, la energía de hidratación es paralela a la energía de ionización, por lo que es alta cuando el I_z es alto y viceversa. De aquí que habrá una tendencia a que los pasos *(c)* y *(e)* se cancelen mutuamente. Se ha observado una tendencia semejante para los pasos *(d)* y *(f)*. Así, que la disociación ocurra o no, depende de pequeñas diferencias entre cantidades muy grandes, y es justamente esto lo que hace muy difícil generalizar acerca de la disociación de los compuestos en el agua.

Cristales iónicos contra moleculares. Para ilustrar el cuidadoso equilibrio los factores que determinan si se disociará un compuesto específico cuando está en disolución, calculemos la entalpia de los diversos procesos requeridos para la disolución molecular. Con el propósito de ser específicos, escojamos dos compuestos definidos: $CaCl_2$, un cristal iónico y $HgCl_2$, un cristal molecular.

En la tabla 1, tenemos una lista de los valores de ΔH calculados para cada uno de los pasos anteriores. Comparemos los del $CaCl_2$, con los del $HgCl_2$. En general, el calor de sublimación es mayor para los cristales iónicos que para los cristales moleculares, y, similarmente, la energía de enlace es mayor para los cristales iónicos; de aquí que, si consideramos la formación de átomos gaseosos a partir de cristales iónicos y moleculares, los pasos *(a)* y *(b)* son más fáciles para el cristal molecular. El tercer paso *(c)* es más difícil para el cristal molecular; la mayor electronegatividad asociada con el catión proviene, en parte, del elevado valor del potencial de ionización. Como la energía de ionización es elevada, sin embargo, la energía de hidratación también es elevada *(e)* por lo que los valores de los pasos *(c)* y *(e)*

TABLA 1. Entalpia del proceso de disolución

Paso	$CaCl_2$	$HgCl_2$
	Duración	
a (sublimación)	50 kcal	20 kcal
b (ruptura de enlace)	240 kcal	110 kcal
c (ionización)	410 kcal	673 kcal
d (afinidad electrónica)	2(−86) kcal	2(−86) kcal
e (hidratación del catión)	−382 kcal	−441 kcal
f (hidratación del anión)	2(−85) kcal	2(−85) kcal
Sumas	−24 kcal	+20 kcal
	Disolución molecular	
a (sublimación)	50 kcal	20 kcal
b' (disolución molecular)	−8 kcal [a]	−16 kcal [a]
Sumas	+42 kcal	+4 kcal

[a] Valor estimado; no se dispone de valor experimental.

se cancelan parcialmente entre sí. El resultado neto es que el cambio total de entalpia para el $CaCl_2$ es más favorable que para el $HgCl_2$; de aquí que, desde este único punto de vista, es más probable que se disocie el $CaCl_2$.

La tendencia termodinámica para que ocurra una reacción está determinada por la energía libre más que por la entalpia; de aquí que también debemos considerar la entropia. Generalmente, este término ΔS no es grande y no contribuye con más de 7 kcal a la ΔG total. Aunque es cierto que esto es suficiente para determinar en un caso limítrofe si se disociará una determinada sustancia, no es suficiente para descartar un término ΔH muy desfavorable. Por lo que estaremos a salvo al decir que $HgCl_2$ no se disociará en disolución.

Veamos ahora la otra posibilidad, es decir, la disolución molecular. El ΔH para el proceso de disolución molecular (tabla 1) es muy desfavorable para el $CaCl_2$, pero sólo ligeramente desfavorable para el $HgCl_2$; la mayoría de la entalpia necesaria para la sublimación del $HgCl_2$ se recupera cuando se le disuelve en agua, pero la ganancia en entalpia estimada para la disolución de una molécula de $CaCl_2$ en el agua es bastante pequeña en comparación con el ΔH de sublimación; por lo que, sólo desde el punto de vista del ΔH, es mucho más probable una disolución molecular para el $HgCl_2$ que para el $CaCl_2$.

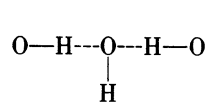
Es difícil hacer generalizaciones referentes a fenómenos tan complicados como los antes tratados. Sin embargo, existen dichas generalizaciones. *Si* se disuelve un cristal iónico, por lo general, se disolverá formando iones. *Si* se disuelve un cristal molecular, por lo general, se disolverá para formar moléculas (ver pág. 288).

ESTRUCTURA DE ACIDOS Y BASES

El óxido de un metal electropositivo, tal como el sodio, reacciona con el agua como sigue:

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

El producto, hidróxido de sodio es un sólido iónico con el átomo de sodio con una carga positiva y el grupo OH con una carga negativa, pero la estructura no se parece a las más sencillas, tratadas anteriormente. Hay una fuerte tendencia de los hidróxidos iónicos para cristalizar con enlaces de hidrógeno del tipo



Esto da por resultado una estructura como en capas, pero aún iónica.

Cuando un cristal de cloruro de sodio se disuelve en el agua, forma iones sodio y iones cloruro; cuando se disuelve un hidróxido iónico, forma iones sodio y iones oxhidrilo. Como la concentración de iones oxhidrilo en una disolución es mayor que la de los iones hidrógeno, la disolución resultante es básica. Por tal razón, estos hidróxidos iónicos son conocidos como bases.

Si una base está totalmente disociada en una disolución, la denominamos una *base fuerte;* aquellas bases que están sólo parcialmente disociadas en disoluciones son llamadas bases *débiles.* Para los hidróxidos, podemos igualar el carácter iónico con la fuerza básica. Desde este punto de vista, los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos son bases fuertes.

El óxido de un elemento no metálico como el azufre, reacciona con el agua en la siguiente forma:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

El producto, un sólido por debajo de 11°C, no es iónico o molecular en el sentido usual de estas descripciones. En la fig. 2 se muestra su estructura.

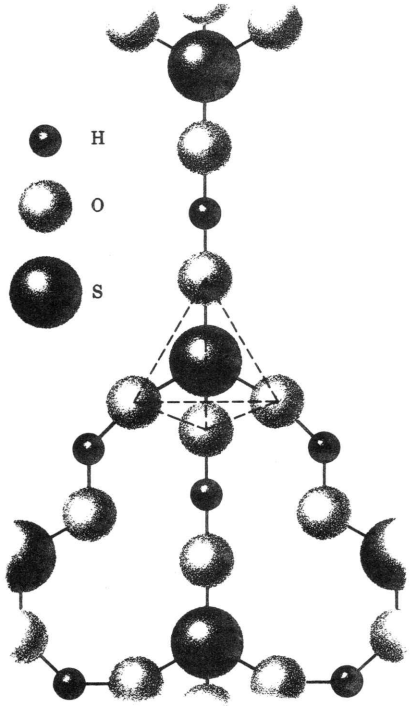


Fig. 2. Estructura del ácido sulfúrico.

Si preparamos una disociación añadiendo H_2SO_4, al agua, encontramos que el ácido sulfúrico se disocia para formar iones H^+, HSO_4^- y SO_4^{-2}, haciendo que la disolución sea ácida. Como los óxidos hidratados de otros elementos no metálicos se comportan en forma semejante, se les denomina *ácidos.*

Tanta los ácidos oxigenados como las bases, contienen el grupo OH. La diferencia en el modo de disociarse depende de la polaridad en el enlace del grupo OH con el átomo correspondiente. Cuando el enlace es fuertemente iónico, el compuesto forma una base; cuando es covalente forma un ácido. De aquí que esperemos un cambio gradual en las propiedades de los hidróxidos de los elementos al recorrer cualquier período de la tabla periódica; los de metales deberían ser básicos; los de no metales ácidos y los de metaloides, anfóteros.

Fuerza de ácido. Aun si sólo consideramos los ácidos oxigenados, encontramos que el grado de disociación varía enormemente al pasar de un ácido a otro. La fuerza de estos ácidos oxigenados puede medirse por el valor de pK_A, el cual está definido por

$$pK_A \equiv -\log K_A$$

en donde K_A representa la constante de equilibrio,

$$K_A = \frac{(H^+)(A^-)}{(HA)}$$

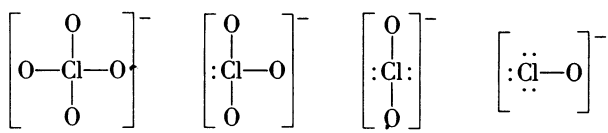
TABLA 2. Fuerza de ácidos

Acidos oxigenados		
pK_A	Acido	
8 a 11	$HClO$	
8 a 11	H_3AlO_3	
8 a 11	H_3BO_3	
2 a 3	$HClO_2$	HNO_2
2 a 3	H_2SO_3	H_3PO_4
2 a 3		H_3PO_3
−1 a −2	$HClO_3$	
−1 a −2	H_2SO_4	
−1 a −2	HNO_3	
−8	$HClO_4$	

para el ácido HA. En la tabla 2 hay una lista con los valores para los ácidos oxigenados más comunes.

De acuerdo con la tabla 2, hay una tendencia de los pK_A de estos ácidos para agruparse dentro de ciertos valores. Para ver qué factores contribuyen a esta agrupación, examinemos las estructuras de los ácidos oxigenados del cloro que aparecen en cada uno de estos grupos.

La fuerza de un ácido está determinada por el vigor con que el anión del ácido atrae al protón cargado positivamente. Los iones formados por la disociación de los ácidos oxigenados del cloro son:

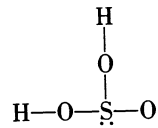


Cada uno de estos iones tiene una carga total de -1, pero, como el oxígeno es más electronegativo que el cloro, esta carga negativa reside principalmente sobre los átomos de oxígeno. No hay razón para suponer que en el ClO_4^- uno de los átomos de oxígeno tenga más carga que cualquiera de los otros tres átomos de oxígeno. Esto conduce a una carga efectiva de $-\frac{1}{4}$ en cada vértice del tetraedro ClO_4^-. Un razonamiento semejante conduce a una carga de $-\frac{1}{3}$ para el ClO_3^-, $-\frac{1}{2}$ para el ClO_2^- y -1 para ClO^-: Así, el poder de atracción de protones es mayor para el ClO^- y menor para el ClO_4^-; de donde el $HClO_4$ es el más fuerte de estos ácidos y el $HClO$ es el más débil (ver tabla 2).

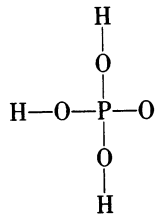
Si este razonamiento es correcto, los otros ácidos de la tabla 2 deberían mostrar semejanzas en la estructura. La estructura del ácido sulfúrico ya se ha estudiado.

Al perder un protón, hay tres átomos equivalentes de oxígeno sobre los cuales puede residir la carga negativa; de aquí que la carga efectiva de cada oxígeno sería $-\frac{1}{3}$ como para el ácido clórico, y sería comparable al pK_A. Una situación semejante se presenta para el ácido nítrico.

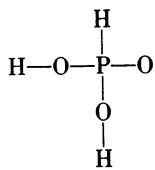
El razonamiento es semejante para el siguiente grupo de ácidos (pK_A 2 a 3). La estructura del ácido nitroso, como la del ácido cloroso, conduce a un anión con dos átomos equivalentes de oxígeno; de donde la carga sobre cada uno de estos átomos de oxígeno será $-\frac{1}{2}$. La estructura del ácido sulfuroso, H_2SO_3, es



Claramente, con la pérdida de un protón, el anión resultante tiene dos átomos de oxígeno equivalentes. En el ácido fosfórico, el átomo central está rodeado por tres grupos OH y un átomo de oxígeno:



La pérdida de un protón conduce a los dos átomos de oxígeno equivalentes encontrados en otros miembros de este grupo. Si la estructura del ácido fosforoso es semejante a la de los miembros de este grupo, no puede implicar tres grupos OH sobre el átomo central. En realidad, el H_3PO_3 sólo tiene dos hidrógenos ácidos, la estructura es:



concordante con el pK.

Los ácidos oxigenados más débiles son aquellos en los que sólo hay grupos OH unidos al átomo central. El anión formado por una sola ionización únicamente tiene un átomo de oxígeno cargado negativamente, de aquí que el protón será fuertemente atraído formando un ácido débil.

REACCIONES DE ACIDOS Y BASES

Estequiometría ácido-base. Por definición, un ácido en el agua crea un exceso de iones hidrógeno y una base en el agua crea un exceso de iones oxhidrilo. Como la constante de disociación del agua es pequeña, existe una fuerte tendencia para los iones hidrógeno y iones oxhidrilo de recombinarse para formar agua. Esta es la reacción esencial cuando combinamos las disoluciones acuosas de un ácido y una base.

Si mezclamos una disolución que contiene 1 mol de H_2SO_4 con una disolución que contiene 1 mol de NaOH, se produce una reacción entre los iones oxhidrilo e hidrógeno formados por disociación. La evaporación de la disolución resultante proporciona una *sal* con la fórmula $NaHSO_4$; consecuentemente, escribimos:

$$NaOH + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HOH$$

Sin embargo, esta ecuación contiene información superflua. Cada especie, con excepción del agua, está disociada; inicialmente, están presentes iones de sodio, iones sulfato, iones bisulfato, iones hidrógeno, iones oxhidrilo, y, después de la reacción, hay agua junto con iones de sodio, iones hidrógeno, iones sulfato y iones bisulfato. Por lo tanto, el *cambio esencial* que ha ocurrido está indicado por la ecuación

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Si se añaden 2 moles de hidróxido de sodio a 1 mol de ácido sulfúrico, se produce la siguiente reacción

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow 2HOH + Na_2SO_4$$

Una vez más, el cambio esencial es la combinación de 2 moles de ion-oxhidrilo y 2 moles de ion hidrógeno para formar 2 moles de moléculas de hidróxido de hidrógeno, es decir, agua. En todas las reacciones ácido-base, los iones hidrógeno y oxhidrilo reaccionan tan completamente como es posible y los iones que quedan después de la reacción constituyen la sal formada.

Anhídridos. Los ácidos oxigenados son óxidos hidratados de elementos no metálicos. Por ejemplo, el ácido nítrico HNO_3, es el producto obtenido cuando hidratamos el N_2O_5. En forma similar, el ácido nitroso es el producto obtenido cuando hidratamos el N_2O_3. Estas reacciones se producen como sigue:

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

y

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$$

Los *anhídridos* (que quiere decir sin agua) pueden reaccionar con más de una molécula de agua. Por ejemplo, la hidratación del P_2O_5 en agua fría se produce de acuerdo con la ecuación †

$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$$

Así, esta ecuación es la misma que la que corresponde al óxido de nitrógeno, como es de esperarse, ya que el fósforo y el nitrógeno están en la misma familia de la tabla periódica. Pero si esperamos durante mucho tiempo, la reacción avanza un paso más:

$$HPO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4$$

Esta diferencia entre el nitrógeno y el fósforo se presenta debido a que en cualquier familia los elementos más pesados son más grandes. Como el fósforo es más grande que el nitrógeno, tiene un número de coordinación mayor y puede acomodar más grupos OH de aquí que la hidratación sea más grande. El efecto es aún más pronunciado cuando comparamos el comportamiento del N_2O_5 y el del Sb_2O_5. Este último es el anhídrido del ácido $HSb(OH)_6$. Se han observado tendencias parecidas en los halógenos, v. gr., el $HClO_4$, en comparación con el H_5IO_6 y la familia del azufre, v.gr., H_2SO_4, en comparación con el H_6TeO_6.

En la tabla 3, hemos indicado algunos de los ácidos comunes y los anhídridos a partir de los cuales se originan.

Las bases son óxidos hidratados de los metales. Por ejemplo, el hidróxido de sodio se produce mediante la reacción

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

y se puede prever que el resultado de la hidratación del óxido de aluminio será el hidróxido de aluminio,

$$Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3$$

Cuando un ácido (un óxido no metálico hidratado) reacciona con una base (un óxido metálico hidratado), forma agua y una sal. Por lo tanto, es razonable, que los óxidos deshidratados de estos metales y no metales reaccionen para formar sales, pero no agua. Si calentamos una mezcla de óxido de calcio y pentóxido de fósforo en un crisol, ocurre la siguiente reacción:

$$3CaO + P_2O_5 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$$

† En ésta y en la ecuación siguiente, usamos la fórmula más sencilla para P_2O_5 y HPO_3. En realidad estas dos especies se encuentran como P_4O_{10} y $H_4P_4O_{12}$. Las estructuras P_4O_{10} y N_2O_5 fueron dadas en el capítulo 8. Obsérvense las diferencias en los números de coordinación del nitrógeno y el fósforo.

TABLA 3

Oxiácido [a]	Acido
SO_3	H_2SO_4
CO_2	H_2CO_3
Cl_2O_7	$HClO_4$
SO_2	H_2SO_3
$P_2O_3(P_4O_6)$	H_3PO_3
B_2O_3	H_3BO_3
Cl_2O	HClO

[a] Estas son las fórmulas mínimas.

Esta sal es la misma que la formada por la neutralización total del H_3PO_4 por $Ca(OH)_2$. Todas las reacciones entre óxidos ácidos y básicos pueden considerarse desde este punto de vista.

Las reacciones también ocurren entre un óxido ácido y una base o un óxido básico y un ácido. Así, si ponemos en contacto SO_3 gaseoso con el hidróxido de sodio, reacciona para producir sal y agua, esto es,

$$2NaOH + SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

Peso equivalente. Como todas las reacciones ácido-base son esencialmente las mismas, es lógico describir los ácidos en términos de sus equivalentes como iones hidrógeno. Esto nos conduce a la definición de *peso equivalente*, el peso de un ácido que proporciona 1 mol de iones hidrógeno. Considérense los ácidos HBr, H_2SO_4, HCl y H_2CO_3. El peso equivalente del HBr es igual a su peso molecular, ya que 1 mol del primer ácido proporciona 1 mol de ion hidrógeno. Para el H_2SO_4, el peso equivalente es igual a la mitad del peso molecular. Para el HCl, el peso equivalente es el peso molecular, y para el H_2CO_3, el peso equivalente es la mitad del peso molecular. Similarmente, encontramos que los pesos equivalentes del hidróxido de sodio, hidróxido de calcio e hidróxido de aluminio (definidos en términos de las moles de H^+ con que *reaccionan)* son iguales al peso molecular, la mitad del peso molecular, y la tercera parte del peso molecular, respectivamente.

Normalidad. Cuando se manejan reacciones ácido-base en disolución, es conveniente trabajar con *normalidades* más que con molaridades. La normalidad de un ácido es la molaridad del ion hidrógeno *potencial* en la disolución; la normalidad de una base es la molaridad del ion oxhidrilo *potencial*. Esto, por supuesto, resulta ser el número de equivalentes por litro de disolución, por lo que la ecuación que los define es,

$$\text{Normalidad (ácido)} = \frac{\text{núm. de moles } H^+ \text{ disponible}}{\text{litro de disoln.}} = \frac{\text{núm. de equivalentes}}{\text{litro de disoln.}}$$

$$\text{Normalidad (base)} = \frac{\text{núm. de moles OH– disponible}}{\text{litro de disoln.}} = \frac{\text{núm. de equivalentes}}{\text{litro de disoln.}}$$

Para la reacción total entre los iones hidrógeno y oxhidrilo, el número de moles de ion hidrógeno añadidos debe ser igual al número de moles de ion oxhidrilo presentes; esto es, el número de equivalentes ácidos añadidos debe ser igual al número de equivalentes básicos. De acuerdo con la definición de normalidad, el número de equivalentes es la normalidad multiplicada por el volumen de disolución en litros. Si añadimos suficiente ácido para neutralizar un determinado volumen de base, se satisface la siguiente ecuación:

$$N_B V_B = N_A V_A$$

en donde $N_B(N_A)$ y $V_B(V_A)$ se refieren a la normalidad de la base (o ácido) y el volumen de la disolución de la base (o ácido).

Aunque el concepto de normalidad y peso equivalente es útil, ocasionalmente es ambiguo. Por ejemplo, el H_3PO_4 contiene potencialmente tres equivalentes por mol. Sin embargo, rara vez es posible utilizar el total de los tres iones hidrógeno potenciales, de aquí que, en la práctica, el peso equivalente *efectivo* de H_3PO_4 sea la mitad del peso molecular. Aún más desorientador es el hecho de que el peso equivalente varía con las condiciones de neutralización. Así, en un caso, el peso equivalente de H_3PO_4 puede ser la mitad del peso molecular; en otro caso, puede ser igual al peso molecular. A pesar de estas desventajas, la normalidad se utiliza extensamente en la química analítica.

Problema de ejemplo 1: Medio litro de disolución contiene 24.5 g de H_3PO_4. *(a)* ¿Cuál es la molaridad? *(b)* ¿Cuál es la normalidad? (Supóngase que sólo están disponibles en el H_3PO_4 dos átomos de hidrógeno.) Se requieren 20 ml de esta disolución para neutralizar 30 ml de una disolución que contiene $Ba(OH)_2$. *(c)* ¿Cuál es la normalidad del $Ba(OH)_2$? *(d)* ¿Cuál es la molaridad?

(a)

$$\text{peso mol } H_3PO_4 = \frac{98 \text{ g } H_3PO_4}{\text{mol } H_3PO_4}$$

$$\frac{24.5 \text{ g } H_3PO_4}{0.50 \text{ litro de disoln.}} \times \frac{1 \text{ mol de } H_3PO_4}{98 \text{ g } H_3PO_4} = \frac{0.5 \text{ mol } H_3PO_4}{\text{litro de disoln.}} \equiv 0.50 \text{ molar } H_3PO_4$$

(b)

$$\frac{0.50 \text{ mol de disoln. } H_3PO_4}{1 \text{ litro de disoln.}} \times \frac{2 \text{ moles de H}^+ \text{ potencial}}{1 \text{ mol de } H_3PO_4}$$

$$= \frac{1.0 \text{ mol de H}^+ \text{ potencial}}{\text{litro de disoln.}} = \frac{1.0 \text{ eq H}^+}{\text{litro de disoln.}} \equiv H_3PO_4 \text{ 1.0 normal}$$

Esto a menudo se abrevia como H_3PO_4 1.0 N.

(c) Para una reacción completa, debemos tener

$$\text{eq. H}^+ = \text{eq. OH}^-$$

Así, ya que

$$\text{eq. } H^+ = \frac{1.0 \text{ eq. } H^+}{\text{litro de disoln. } H_3PO_4} \times 0.020 \text{ litro de disoln.}$$

y

$$\text{eq. } OH^- = \frac{X \text{ eq. } OH^-}{\text{litro de disoln. } Ba(OH)_2} \times 0.030 \text{ litro de disoln.}$$

encontramos

$$\frac{X \text{ eq. } OH^-}{\text{litro de disoln. } Ba(OH)_2} \times 0.030 \text{ litro de disoln.}$$

$$= \frac{1.0 \text{ eq. } H^+}{\text{litro de disoln. } H_3PO_4} \times 0.020 \text{ litro de disoln.}$$

ó

$$\frac{X \text{ eq. } OH^-}{\text{litro de disoln. } Ba(OH)_2} = \frac{2}{3} \times 1.0 = \frac{0.66 \text{ eq. } OH}{\text{litro de disoln. } Ba(OH)_2}$$

$$\equiv 0.66N \; Ba(OH)_2$$

(d)

$$\frac{0.66 \text{ eq. } OH^-}{\text{litro de disoln. } Ba(OH)_2} \times \frac{1 \text{ mol } Ba(OH)_2}{2 \text{ eq. } OH^-}$$

$$= \frac{0.33 \text{ mol } Ba(OH)_2}{\text{litro de disoln. } Ba(OH)_2} \equiv 0.33 \text{ molar } Ba(OH)_2$$

EQUILIBRIO ACIDO-BASE

Consideraciones generales. En la tabla 4 tenemos una lista de varios ácidos que pueden dividirse en dos grupos: aquellos para los cuales $K_A \gg 1$ y aquellos para los cuales $K_A \ll 1$. Los primeros son denominados ácidos fuertes, ya que el valor de K_A indica que la disociación en iones hidrógeno y anión es esencialmente completa. Los últimos son llamados ácidos débiles por razones análogas. Para determinar la acidez [o sea el pH ó (H^+)] de las disoluciones de ácidos débiles, debemos conocer la concentración y la constante de disociación, K_A. Entonces podemos calcular la concentración de las diferentes especies en disolución.

Considérese la disociación de un ácido típico tal como el ácido cloroacético, el cual tiene la fórmula $H(C_2H_2O_2Cl)$ o $H(ClAc)$. En el agua, no tan sólo encontramos moléculas de ácido cloroacético, sino también iones hidrógeno y aniones cloroacetato. Representamos esto con la ecuación.

$$HClAc \rightleftarrows H^+ + ClAc^-$$

Las tres especies que ocurren en la ecuación están en disolución, y para tratar cuantitativamente esta situación debemos usar la ecuación

$$\frac{(H^+)\,(ClAc^-)}{(HClAc)} = K_A$$

TABLA 4. Acidos comunes

	Acidos fuertes comunes	
HNO_3	$\rightleftarrows H^+ + NO_3^-$	$K_A \sim 10^2$
HCl	$\rightleftarrows H^+ + Cl^-$	$K_A \sim 10^3$
HBr	$\rightleftarrows H^+ + Br^-$	$K_A \sim 10^9$
HI	$\rightleftarrows H^+ + I^-$	$K_A \sim 10^{11}$
$HClO_4$	$\rightleftarrows H^+ + ClO_4^-$	$K_A \sim 10^8$
H_2SO_4	$\rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$	$K_A \sim 10$
	Acidos débiles comunes	
HAc (acetic)	$\rightleftarrows H^+ + Ac^-$	$K_A = 1.8 \times 10^{-5}$
HClAc	$\rightleftarrows H^+ + ClAc^-$	$K_A \sim 10^{-3}$
HCN	$\rightleftarrows H^+ + CN^-$	$K_A = 4 \times 10^{-10}$
HSO_4^-	$\rightleftarrows H^+ + SO_4^{-2}$	$K_{A\,II} = 1.2 \times 10^{-2}$
HOH	$\rightleftarrows H^+ + OH^-$	$K = 1.8 \times 10^{-16}$
H_2S	$\rightleftarrows H^+ + HS^-$	$K_{A\,I} = 1.1 \times 10^{-7}$
HS^-	$\rightleftarrows H^+ + S^{-2}$	$K_{A\,II} = 1 \times 10^{-14}$
HNO_2	$\rightleftarrows H^+ + NO_2^-$	$K_A = 4 \times 10^{-4}$
H_2CO_3	$\rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	$K_{A\,I} = 4.3 \times 10^{-7}$
HCO_3^-	$\rightleftarrows H^+ + CO_3^{-2}$	$K_{A\,II} = 5.6 \times 10^{-11}$
H_3PO_4	$\rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$	$K_{A\,I} = 7.5 \times 10^{-3}$
$H_2PO_4^-$	$\rightleftarrows H^+ + HPO_4^{-2}$	$K_{A\,II} = 6.2 \times 10^{-8}$
HPO_4^{-2}	$\rightleftarrows H^+ + PO_4^{-3}$	$K_{A\,III} = 4.8 \times 10^{-13}$

Ahora consideremos un caso más complicado. El H_3PO_4 es un ácido débil y puede proporcionar 1, 2 ó 3 iones hidrógeno. Los principios del equilibrio se aplicarán a *cada uno* de estos pasos, por lo que podemos escribir las siguientes ecuaciones:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H_2PO_4^- + H^+ \qquad \frac{(H^+)(H_2PO_4^-)}{(H_3PO_4)} = K_{A\,I}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{-2} + H^+ \qquad \frac{(H^+)(HPO_4^{-2})}{(H_2PO_4^-)} = K_{A\,II}$$

$$HPO_4^{-2} \rightleftarrows PO_4^{-3} + H^+ \qquad \frac{(H^+)(PO_4^{-3})}{(HPO_4^{-2})} = K_{A\,III}$$

Así, una disolución de H_3PO_4 contiene cada una de las siguientes especies

$$H^+, \quad H_3PO_4, \quad H_2PO_4^-, \quad HPO_4^{-2}, \quad PO_4^{-3}$$

Como los tres equilibrios están presentes en la misma disolución, el valor de (H^+) deberá ser el mismo en *las tres* expresiones de equilibrio. Se pueden establecer consideraciones semejantes para las otras especies presentes.

Las bases simples tienen la fórmula general MOH. Para lo que acontece en la disolución, escribimos la ecuación como sigue:

$$MOH \rightleftarrows M^+ + OH^-$$

y la constante de equilibrio es

$$\frac{(M^+)\,(OH^-)}{(MOH)} = K_B$$

El que una base sea débil o fuerte está determinado por el valor de la constante de disociación, cuando $K_B \gg 1$, la base es considerada como fuerte; cuando $K_B \ll 1$, la base es considerada débil (véase tabla 5). Los hidróxidos del grupo de metales alcalinos, v. gr., Li, Na, K, etc., y los hidróxidos del grupo de alcalinotérreos, Mg, Ca, Sr, etc., son todos bases fuertes. En disolución, se disocian totalmente en iones oxhidrilo y iones metálicos.

Antes de proceder a la resolución real de estos problemas, examinémoslos desde un punto de vista puramente matemático. Supóngase por ejemplo, que se nos pide encontrar la concentración de todas las especies presentes en un litro de disolución obtenida al mezclar 1 mol de H_3PO_4 con agua. Las especies posibles son: H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2}, PO_4^{-3}, H^+ y OH^-. Como tenemos seis incógnitas, debemos tener otras tantas ecuaciones en este caso específico. Tres de ellas están dadas por las expresiones de equilibrio indicadas anteriormente para el ácido fosfórico. Una cuarta expresión de equilibrio es la de la disolución del agua,

$$(H^+)\,(OH^-) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Las dos ecuaciones restantes se obtienen, ya sea a partir de ecuaciones químicas, o, equivalentemente, por una aplicación directa de la conservación de la carga y la conservación de átomos. Como la disolución es eléctricamente neutra, la carga positiva total iguala a la carga negativa total, y escribimos

$$(H^+) = (H_2PO_4^-) + 2(HPO_4^{-2}) + 3(PO_4^{-3}) + (OH^-)$$
(conservación de carga)

Ya que la única fuente de átomos de fósforo es el ácido fosfórico agregado inicialmente, también podemos escribir

TABLA 5. Bases comunes

Bases fuertes	
Hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalino-térreos	
bases débiles	
(Hidróxido de amonio) $NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	$K_B = 1.8 \times 10^{-5}$
(Hidróxido de etil amonio) $C_2H_5NH_3OH \rightleftarrows C_2H_5NH_3^+ + OH^-$	$K_B = 5.6 \times 10^{-4}$
(Hidróxido de hidracina) $NH_2NH_3OH \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-$	$K_B = 1.0 \times 10^{-6}$

$$(H_3PO_4)_{\text{añad}} = 1 = (H_3PO_4) + (H_2PO_4^-) + (HPO_4^{2-}) + (PO_4^{3-})$$
(conservación de átomos)

Ahora que tenemos las seis ecuaciones, se especifican los valores de las seis incógnitas y el problema está resuelto excepto por los cálculos. Esto no quiere decir que el cálculo sea sencillo; de hecho, la resolución de estas ecuaciones sin aproximaciones plantearía una terrible perspectiva. En la práctica, casi siempre simplificamos mediante aproximaciones. Al hacer estas aproximaciones es cuando la química entra en el problema. Por ejemplo, en el caso específico que ahora consideramos, una aproximación (de las muchas que son válidas) sería despreciar el (OH^-) (que es pequeño en una disolución ácida) en la conservación de la carga de la ecuación.

En general, las ecuaciones necesarias para la resolución de cualquier problema de equilibrio se obtienen a partir de las expresiones de equilibrio y de las ecuaciones que especifican la conservación de la carga y de los átomos. Si los equilibrios involucrados son tan complejos que se dan las cantidades iniciales de dos o más sustancias, podemos tener dos o más ecuaciones para la conservación de los átomos. Sin embargo, independientemente de su complejidad, el problema está *en principio* resuelto, una vez que se plantean las ecuaciones; entonces pueden determinarse los valores reales de las incógnitas mediante una calculadora.

Disoluciones de ácidos y bases fuertes. Los cálculos del pH de disoluciones de un ácido fuerte o una base fuerte son generalmente sencillos. Los valores de (H^+) y (OH^-) contribuidos por el ácido o la base son iguales a la concentración del ácido o de la base. Sólo se presentan complicaciones cuando la contribución de éstos es comparable con la del agua; entonces deben considerarse ambas contribuciones.

Problema de ejemplo 2: Calcule el pH de una disolución *(a)* HCl, 0.01*M*, *(b)* NaOH, 0.01*M*, *(c)* HCl, $10^{-7}M$.

(a) La (H^+) en el agua pura es 10^{-7}. En el HCl 0.01*M*, la disociación total proporciona $(H^+) = 0.01$. Esto sobrepasa la contribución del agua; de aquí que escribamos

$$pH = -\log (H^+) = -\log (0.01) = -(-2) = 2$$

(b) Como el Na(OH) es una base fuerte, la $(OH^-) = 0.01$. De nuevo, la contribución del agua es despreciable. Por lo tanto, se tendrá que

$$pOH = -\log (.01) = 2$$

y, ya que

$$pOH + pH = 14$$
$$pH = 12$$

(c) El problema se complica por el hecho de que en el agua pura $(H^+) = 10^{-7}$, un valor comparable a la contribución del HCl; de aquí que debemos considerar el equilibrio,

$$HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

en donde

$$(H^+)(OH^-) = 10^{-14}$$

Resumamos la situación mediante

	$HOH \rightleftarrows$	H^+	$+ OH^-$
concentración (sin disociación)	s	10^{-7}	0
concentración (con disociación)	$s - x$	$(10^{-7} + x)$	(x)

En la primera línea, sólo consideramos la contribución del HCl; en la segunda línea reconocemos que se disocia cierta cantidad de agua, x. [La aproximación en parte *(a)* corresponde a lo que despreciamos de x con respecto a 0.01. Una aproximación correspondiente se efectúa en la parte *(b)*.] Ahora escribimos

$$(H^+)(OH^-) = 10^{-14} = (10^{-7} + x)(x)$$

Esto se reduce a

$$x^2 + 10^{-7}x - 10^{-14} = 0$$

Por álgebra, sabemos que la ecuación

$$ax^2 + bx + c = 0$$

(en donde a, b y c son constantes) tiene dos soluciones, o sea

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

y

$$x = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Así, encontramos dos soluciones para nuestra expresión

$$x = \frac{-10^{-7} + \sqrt{10^{-14} + 4 \times 10^{-14}}}{2} = \frac{-10^{-7} + 2.24 \times 10^{-7}}{2} = 0.62 \times 10^{-7}$$

y también

$$x = -1.62 \times 10^{-7}$$

El valor de x es la concentración del ion oxhidrilo; puede ser pequeño, pero nunca negativo. De aquí se deduce que sólo la primera solución, $x = 0.62 \times 10^{-7}$, es razonable y

$$(OH^-) = 0.62 \times 10^{-7}$$
$$(H^+) = (x + 10^{-7}) = 1.62 \times 10^{-7}$$

El pH puede calcularse como sigue:

$$pH = -[\log(H^+)] = -\log(1.62 \times 10^{-7})$$
$$= -(\log 1.62 + \log 10^{-7}) = -(0.21 - 7) = 6.79$$

Así encontramos que la contribución del agua aumenta el H^+ más de lo que correspondería al ácido sólo. No importa cuál sea la dilución de la disolución, el pH de un ácido siempre es menor que 7. Por la misma razón, el pOH de una base siempre es mayor que 7.

Disoluciones de ácidos débiles y bases débiles. En esta sección, concretaremos nuestro estudio a aquellos ácidos que proporcionan un solo protón por molécula

durante la disociación. Los equilibrios más complejos que implican ácidos polipróticos, es decir, aquéllos que proporcionan durante la disociación dos o más protones por molécula, se tratarán en el capítulo 15.

La ley de acción de masas es la base de cualquier descripción cuantitativa del equilibrio de disolución. En una exposición anterior, señalamos que la expresión de equilibrio que implica *concentraciones* sólo es aproximadamente correcta. De la misma manera que la ley del gas ideal expresa el comportamiento de gases reales en el límite de bajas presiones, la expresión del equilibrio (en unidades de concentración) expresa el comportamiento de disoluciones reales en el límite de concentraciones bajas. En ambos casos, las desviaciones de lo ideal pueden asignarse a efectos intermoleculares e interiónicos, los que provocan una pérdida de la independencia de las moléculas o iones. En este tratamiento de las disoluciones *suponemos* un comportamiento ideal. Sin embargo, esto se hace con la total aceptación de que el tratamiento es aproximadamente válido únicamente a bajas concentraciones.

Problema de ejemplo 3: *(a)* ¿Cuál es el pH del ácido acético (HAc) $2M$? *(b)* ¿Cuál es el pH en una disolución que es $2M$ por lo que toca a HAc y, además contiene $0.04M$ de NaAc?

(a) El enunciado es

	HAc	$\rightleftarrows$	H^+	+	Ac^-
CSD concentraciones (sin disociación)	2		0		0
CDD concentraciones (después de la disociación)	$2 - x$		x		x

La expresión de equilibrio (tabla 4) es

$$\frac{(H^+)(Ac^-)}{(HAc)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Si sustituimos los valores indicados, obtenemos

$$\frac{(x)(x)}{(2-x)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Como la constante de equilibrio es pequeña, el valor de x es pequeño. Como una aproximación, despreciamos x con respecto a 2. Sobre esta base, encontramos

$$x = 6 \times 10^{-3} = (H^+)$$

Así, que nuestra aproximación es válida.†

El pH puede calcularse como sigue:

$$\begin{aligned} pH = -\log (H^+) &= -(\log 6 \times 10^{-3}) = -(\log 6 + \log 10^{-3}) \\ &= -(0.78 - 3) = 2.22 \end{aligned}$$

† En este problema, hemos evitado el tratamiento algebraico exacto que implica la solución de una ecuación cuadrática. Esto es justificable bajo la suposición de que el comportamiento ideal introduce errores de 10 a 20% para la mayoría de las disoluciones. Así, si tenemos un factor en la expresión de equilibrio del tipo $(a \pm x)$, podemos escribir $a \pm x = a$, siempre que $x/a < 1/10$, esto no introduce errores mayores que aquéllos inherentes al método. Siempre que $x/a < 1/10$ haremos dicha aproximación. Para ver si una aproximación es válida, ensáyese; si esta aproximación es válida, la respuesta será consecuente con la aproximación; si la respuesta no lo es, la aproximación no es válida.

(b) Supóngase que el acetato de sodio está totalmente disociado. Esto proporciona una disolución que es 0.04*M* en ion sodio y en ion acetato. El (Na^+) no entra en el equilibrio, pero el (Ac^-) sí, y debe considerarse en el enunciado resumido:

	HAc	⇄	H^+	+	Ac^-
CSD	2		0		0.04
CDD	$2 - x$		x		$0.04 + x$

Si sustituimos estos valores dentro de la expresión de equilibrio, obtenemos

$$\frac{(x)(0.04 + x)}{(2 - x)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Una vez más, parece razonable despreciar x no sólo con respecto a 2, sino también con respecto a 0.04. Entonces obtenemos

$$x = 9 \times 10^{-4} = H^+$$

un resultado concordante con la suposición de simplificación. El pH está dado por

$$pH = -(\log 9 \times 10^{-4}) = -(\log 9 + \log 10^{-4}) = -(0.95 - 4) = 3.05$$

Problema de ejemplo 4: Si la concentración inicial del hidróxido de hidracina es 3*M*, *(a)* en agua pura, *(b)* en N_2H_5Cl, 0.5*M*, ¿cuál es en ambos casos el pH?

(a)	N_2H_5OH	⇄	$N_2H_5^+$	+	OH^-
CSD	3		0		0
CDD	$3 - x$		x		x

Si sustituimos los valores indicados en la expresión por la constante de ionización, esto nos da:

$$\frac{(N_2H_5^+)(OH^-)}{(N_2H_5OH)} = \frac{(x)(x)}{(3 - x)} = 1.0 \times 10^{-6}$$

Cuando despreciamos x con respecto a 3, la ecuación se simplifica hasta

$$x^2 = 3 \times 10^{-6}$$

y produce

$$x = 1.7 \times 10^{-3}$$

Así, la aproximación es válida. Para obtener el pH obsérvese que x está en lugar de (OH^-) y no en lugar de (H^+); por lo tanto, es más fácil calcular el pH por el camino de pOH. De acuerdo con lo anterior,

$$pOH = -(\log 1.7 + \log 10^{-3}) = -(0.23 - 3) = 2.77$$

y

$$pH = 14 - pOH = 11.23$$

(b)	N_2H_5OH	⇄	$N_2H_5^+$	+	OH^-
CSD	3		0.5		0
CDD	$3 - x$		$0.5 + x$		x

Cuando sustituimos los valores indicados en la expresión de equilibrio, obtenemos

$$\frac{(x)(0.5 + x)}{(3 - x)} = 1.0 \times 10^{-6}$$

Despreciando x con respecto a 3 y 0.5, esto se convierte en

$$x = 6 \times 10^{-6} = (OH^-)$$

y conduce a un pH de 8.78.

Hidrólisis. La constante de equilibrio para la disociación del ácido acético,

$$HAc \leftrightharpoons H^+ + Ac^-$$

es pequeña ($K_A = 1.8 \times 10^{-5}$); consecuentemente, el ion acetato debe tener una fuerte afinidad para el ion hidrógeno. En una disolución acuosa, siempre hay una pequeña cantidad de iones hidrógeno y oxhidrilo; por ello, en una disolución de acetato de sodio, además de haber iones sodio y acetato, también habrá iones hidrógeno y oxhidrilo. Debido a la afinidad del Ac^-, para el H^+ y el Ac^- reacciona con algunos de estos iones H^+ para formar HAc. Así, en dicha disolución disminuye el (H^+) y, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, esta disminución es acompañada por un aumento en el (OH^-), como está indicado por el equilibrio

$$HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$$
$$+ Ac^- \rightleftarrows HAc$$

El efecto neto es que una disolución de acetato de sodio en agua es básica. Este proceso se conoce como hidrólisis.

Las ecuaciones anteriores no son la única forma de representar lo que ocurre. También podríamos decir que el ion acetato reacciona con el agua y forma el ácido acético y iones oxhidrilo. Así:

$$Ac^- + HOH \leftrightharpoons HAc + OH^-$$

La expresión de equilibrio es

$$\frac{(HAc)(OH^-)}{(Ac^-)} = K_{hid}$$

[Para soluciones diluidas (H_2O solvente) $\approx$ (H_2O pura) $\equiv$ 1] Podemos trasponer la expresión de equilibrio para la hidrólisis en la siguiente forma:

$$K_{hid} = \frac{(HAc)(OH^-)}{(Ac^-)} = \frac{(OH^-)}{(Ac^-)/(HAc)} = \frac{(H^+)(OH^-)}{(H^+)(Ac^-)/(HAc)}$$

Después de esta trasposición, vemos que el valor de K_{hid} está dado por K_w/K_A.

También hay hidrólisis con el catión de una base débil, v. gr., N_2H_5Cl. A partir de la constante de ionización del hidróxido de hidracina sabemos que el $N_2H_5^+$ se combina fácilmente con el ion oxhidrilo. Esta tendencia es tan fuerte que el $N_2H_5^+$ puede separar el ion oxhidrilo del agua, formando un ion hidrógeno; por lo tanto, hacen ácida una disolución de N_2H_5Cl. En otras palabras, podemos escribir

y

$$N_2H_5^+ + HOH \rightleftarrows H^+ + N_2H_5OH$$

h

$$K_{hid} = \frac{(H^+)(N_2H_5OH)}{(N_2H_5^+)}$$

Y como antes, podemos trasponer esta ecuación para dar

$$K_{hid} = \frac{(H^+)(N_2H_5OH)}{(N_2H_5^+)} = \frac{(H^+)}{(N_2H_5^+)/(N_2H_5OH)}$$

$$= \frac{(H^+)(OH^-)}{(N_2H_5^+)(OH^-)/(N_2H_5OH)} = \frac{K_w}{K_B}$$

Problema de ejemplo 5: ¿Cuál es la concentración del ion hidrógeno de una disolución de NaAC 0.1*M*?

El hidróxido de sodio es una base fuerte; por lo tanto, el ion sodio no sustraerá un ion oxhidrilo del agua para formar una disolución ácida. Por otra parte, el ácido acético es un ácido débil; por lo que, el anión acetato sustraerá un ion hidrógeno del agua y hará básica la disolución.

Resumen:

Ac^-	+ HOH ⇄	HAc	+ OH^-
0.1		0	0
$0.1 - x$		x	x

La expresión de equilibrio es

$$\frac{(HAc)(OH^-)}{(Ac^-)} = \frac{10 \times 10^{-15}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Si sustituimos en esta expresión las concentraciones indicadas, obtenemos

$$\frac{x^2}{0.1 - x} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Suponiendo que el valor de x es tan pequeño que podemos despreciarlo con respecto a 0.1. Entonces la expresión anterior se simplifica hasta

$$\frac{x^2}{0.1} = 5.6 \times 10^{-10}$$

y, si despejamos x, obtenemos,

$$x = 7.5 \times 10^{-6}$$

un resultado consistente con la aproximación. Esta *no* es la respuesta al problema. Si nos referimos al resumen, encontramos que x representa (OH^-) y el problema (H^+). El resto de la solución es

$$(H^+)(OH^-) = 10^{-14}$$
$$(H^+)(7.5 \times 10^{-6}) = 10^{-14}$$
$$(H^+) = 1.3 \times 10^{-9}$$

Problema de ejemplo 6: ¿Cuál es la concentración del ion hidrógeno en una disolución de N_2H_5Cl 0.30*M*?

Resumen:

$$\begin{array}{ccccccc} & N_2H_5^+ & + & HOH & \rightleftarrows & N_2H_5OH & + & H^+ \\ & 0.30 & & & & 0 & & 0 \\ & 0.30 - x & & & & x & & x \end{array}$$

$$K_{hyd} = \frac{K_w}{K_B} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8}$$

Ahora sustitúyanse en la expresión anterior las concentraciones indicadas. Esto da,

$$\frac{x^2}{0.30 - x} = 1.0 \times 10^{-8}$$

y con la aproximación, $0.30 - x \approx 0.30$, obtenemos

$$(x) = 5.5 \times 10^{-5} = (H^+)$$

Valoración. Muchos estudios de ácidos y bases implican la adición controlada de una cantidad medida de base (o ácido) a una cantidad medida de ácido (o base). Este proceso, conocido como *valoración*, es un procedimiento analítico importante. Por lo tanto, consideremos detalladamente un caso específico.

Supongamos que añadimos grandes cantidades de 1*M* NaOH a 50 ml de 1*M* HCl. Podemos calcular el pH de la disolución que resulta después de añadir varias cantidades de base, siempre y cuando supongamos que el volumen de la disolución resultante es la suma de los volúmenes de la combinación de ácido y base. En otras palabras, supongamos que el volumen de la disolución que resulta de la adición de 10 ml de NaOH a 50 ml de HCl es 60 ml. Al empezar, los 50 ml de disolución contienen 0.050 equivalentes de HCl. Esto proporciona una concentración de ion hidrógeno de 1, correspondiente a un pH de cero. Después de la adición de 10 ml de base, el volumen de la disolución aumenta hasta 60 ml. Los 10 ml de base añadidos contienen 0.01 equivalentes de base, la cual reacciona con 0.01 equivalentes de HCl y deja un residuo de sólo 0.040 equivalentes de HCl en los 60 ml de disolución. La concentración del ion hidrógeno es 0.66, correspondiente a un pH de 0.18. En la tabla 6 se tiene una lista de los pH calculados para las adiciones sucesivas de la base.

De acuerdo con la tabla 6, podemos agregar 99.8% (49.9 ml) de la base requerida para neutralizar el HCl y cambiar el pH sólo en 3 unidades. Cuando sólo nos falta 0.01 ml para neutralizar la disolución, el pH aún es 4, mientras que para una disolución neutra es 7. En esta etapa el pH cambia muy rápidamente; la adición de 0.02 ml de NaOH cambia el pH en 6 unidades. Si representamos el pH contra mililitros de NaOH agregados, obtenemos la curva indicada en la fig. 3.

Si en lugar de empezar con un ácido fuerte como el HCl, empezamos con un ácido débil, como el ácido acético, entonces el pH inicial es 2.4 en lugar de cero. Además, cuando neutralizamos el ácido acético con el hidróxido de sodio, la disolución de acetato de sodio producida es básica, debido a la hidrólisis del ion acetato. En la fig. 3 también se muestra la curva de pH contra los mililitros de base agregados.

TABLA 6. Valoración de HCl 1.0*M* con NaOH 1.0*M*

Ml de base agregado	Vol. total de disoln.	Equiv. de base agregado	Equiv. de base residual	Equiv. de ácido residual	pH	H+
0	50	—	—	0.050	1	0
10	60	0.0100	—	0.040	0.66	0.18
30	80	0.0300	—	0.020	0.25	0.60
45	95	0.0450	—	0.005	0.05	1.3
49	99	0.0490	—	0.001	0.01	2.0
49.9	99.9	0.0499	—	0.0001	0.001	3.0
49.95	99.95	0.04995	—	0.00005	0.0005	3.3
49.99	99.99	0.04999	—	0.00001	0.0001	4.0
50.00	100.00	0.05000	—	—	10^{-7}	7
50.01	100.01	0.05001	0.00001	—	10^{-10}	10
50.05	100.05	0.05005	0.00005	—	2×10^{-11}	10.7

Indicadores. Un indicador es un ácido débil (o una base débil) que en la forma no disociada, HIn, tiene un color y en la forma disociada, In^-, tiene otro color. El tornasol es un ejemplo de esto. La forma no disociada de este ácido es roja, la forma disociada es azul. Así, para el equilibrio, escribimos

$$\underset{\text{rojo}}{\underset{A}{HIn}} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{azul}}{\underset{B}{In^-}}$$

A partir del principio de Le Chatelier, si empezamos con tornasol en una disolución básica, el tornasol está presente principalmente como el anión y la disolución es azul. Si acidulamos esta disolución, el anión reacciona con el protón, para formar el ácido no disociado y la disolución se pone roja. Cualitativamente, ésta es la acción típica de todos los indicadores.

Los mejores indicadores están tan intensamente coloreados que sólo es necesaria una gota para colorear toda la disolución. Debido a que la cantidad de indicador presente es pequeña, se requiere muy poco ion oxhidrilo para cambiar el tornasol de rojo a azul. Así, en una valoración, si añadimos una gota de base a la disolución y se produce un cambio de color, esto indica que todo el ácido ha reaccionado. La cantidad de base (o ácido) agregado que se re-

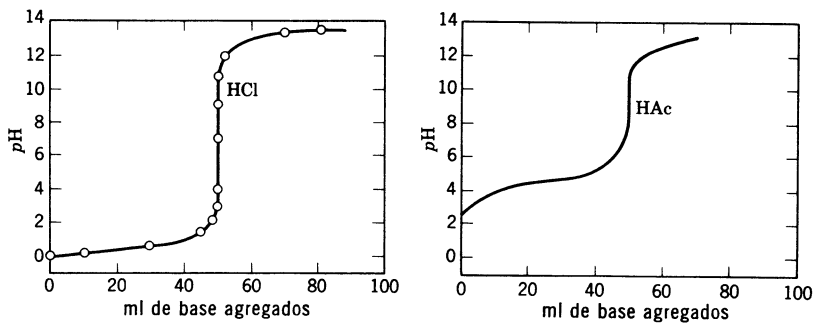


Fig. 3. Curva de valoración.

quiere para causar este cambio de color no es sino una pequeña fracción del total usado para la valoración; esto puede corregirse valorando sólo el indicador, haciendo un *testigo.*

Derivemos la reacción general que describe la acción de un indicador. Si K es la constante de equilibrio para el indicador,

$$\frac{(H^+)(In^-)}{(HIn)} = K_{eq.}$$

ó

$$(H^+) = K_{eq.}\frac{(HIn)}{(In^-)}$$

El indicador estará a medio camino de un cambio de color cuando la cantidad $(HIn)/(In^-)$ es 1; es decir, cuando hay cantidades iguales de A y B. Cuando esta cantidad es $\frac{1}{10}$, tendremos 10 veces más B que A, y el color de la disolución será el de la forma B. Por otra parte, cuando esta cantidad es 10, la disolución tiene el color característico de la forma A. Traspongamos esta ecuación como sigue:

$$\log (H^+) = \log K_{eq.} + \log \frac{HIn}{In^-}$$

ó

$$pH = -\log K_{eq.} - \log \frac{HIn}{In^-}$$

En el punto medio del indicador (cuando la disolución contiene cantidades iguales de In^- y HIn), el pH es

$$pH = -\log K_{eq.}$$

Por otra parte, si añadimos suficiente ácido para que haya diez veces tanto HIn como In, el pH es

$$pH = -\log K_{eq.} - 1$$

mientras, que si agregamos suficiente OH^- para que haya diez veces más HIn que In^-, el pH es

$$pH = -\log K_{eq.} + 1$$

Así, una disolución en la que el indicador está en el punto medio tiene un pH igual a $-\log K$. Para cambiar el color hasta el característico de A, disminuimos el pH en una unidad; para cambiar el color al característico de B, aumentamos el pH en una unidad.

Se dispone de una extensa variedad de indicadores. En la tabla 7, hay una lista de varios de éstos junto con el pH de su punto medio. En la valoración del HCl con NaOH se usan indicadores en el intervalo de pH 6 a 8 para indicar cuándo hemos agregado justamente base suficiente para neutralizar el HCl. En forma semejante, se usan indicadores con un intervalo de pH de 9 a 11 para la valoración del HAc. Para una valoración siempre se seleccionan indicadores para que el punto medio coincida con la porción más inclinada de la curva de la valoración. Entonces se produce un cambio de color con la adición de una gota del agente valorante, y se determina la cantidad de base (o ácido) necesaria para la neutralización con un error de una gota.

La curva de valoración para el HAc es gradual sobre el lado ácido, pero aún lo suficientemente precisa sobre el lado básico para permitir el uso de un indicador. La parte gradual de la curva de valoración sobre el lado ácido se forma debido a que el HAc es un ácido débil. Si se efectuara la valoración con una base débil, como NH_4OH, en lugar de NaOH, la curva

TABLA 7. Indicadores

Nombre	Cambio (ácido a base)	pH en el punto medio
Azul de timol	rojo ↔ amarillo	2.0
2,4-dinitrofenol	incoloro ↔ amarillo	3.2
Verde de bromocresol	amarillo ↔ azul	4.8
Rojo de metilo	rojo ↔ amarillo	5.3
Rojo de fenol	amarillo ↔ rojo	7.2
Fenolftaleína	incoloro ↔ rojo	9.0
Amarillo de alizarina	amarillo ↔ violeta	11.0
Nitramina	incoloro ↔ anaranjando	12.0

de valoración en el punto final no mostraría un gran cambio en el pH después de la adición de una gota (0.05 ml) de base. Cuando predomina esta situación, los indicadores no pueden localizar el punto final con un grado de exactitud elevado; entonces la valoración se convierte en un procedimiento analítico inadecuado.

Amortiguadores. Las disoluciones que contienen un ácido débil y el anión correspondiente, o una base débil y el catión correspondiente, se denominan *amortiguadores,* debido a que protegen la disolución de cambios grandes en el pH. Por ejemplo, considérense dos disoluciones A y B. Hágase que A contenga 10^{-5} moles de HCl por litro y B contenga 1.8000 moles de acetato de sodio y 1.0000 moles de ácido acético por litro ($K_A = 1.8 \times 10^{-5}$). El pH de la disolución de HCl y la del amortiguador (acetato de sodio-ácido acético) es 5.0. Ahora, supóngase que añadimos 0.11 ml (cerca de 2 gotas) de NaOH 1*M* a 1 litro de cada disolución. En la disolución A, los 1.1×10^{-4} moles de hidróxido de sodio agregados reaccionan con 0.1×10^{-4} moles de HCl para formar 0.1×10^{-4} moles de NaCl con 1.0×10^{-4} moles de NaOH. Esto produce una disolución con un pH de 10.0, un cambio de 5.0 unidades de pH. En la disolución B la reacción con el hidróxido de sodio deja la disolución con 1.8001 moles de acetato de sodio y 1.9999 moles de ácido acético. Como en la disolución B la relación $(HAc)/(Ac^-)$ está prácticamente inalterada y el (H^+) está determinado por la ecuación $(H^+) = (HAc)/(Ac^-) \times 1.8 \times 10^{-5}$, el pH es todavía 5.0. Aun si agregamos 100.0 ml de NaOH 1*M* el pH cambiaría sólo de 5.0 a 5.1. Así, el amortiguador estabiliza el pH de una disolución.

OTROS EQUILIBRIOS EN PRODUCTOS

Solubilidad. Cuando se disuelve en agua un sólido con la fórmula MX_2 podemos (en los casos más simples) describir lo que ocurre mediante las ecuaciones

$$MX_2 \underset{K_1}{\rightleftarrows} MX_{2\ aq.} \underset{K_2}{\rightleftarrows} M^{+2} + 2X^-$$

Las expresiones de equilibrio son:

$$(MX_{2\ aq.}) = K_1 \quad \text{y} \quad \frac{(M^{+2})(X^-)^2}{(MX_{2\ aq.})} = K_2$$

Estas pueden combinarse para proporcionar el producto de solubilidad:

$$(M^{+2})\,(X^-)^2 = K_1K_2 \equiv K_{ps}$$

La solubilidad puede producirse con grados variables de disociación. Hay casos en donde la solubilidad se manifiesta sin disociación, algo de disociación, o casi 100% de disociación. Este último tipo de comportamiento se encuentra usualmente en los cristales iónicos. Entonces todo el material que se disuelve aparece como iones. Este es el tipo de solubilidad que trataremos a continuación; los tipos más complicados se estudiarán en un capítulo posterior.

Problema de ejemplo 7: La solubilidad del CaF_2 en el agua a 20° C es de 16 mg por litro de disolución. Calcúlese el K_{ps}.

Antes de calcular el K_{ps}, debemos expresar primero la solubilidad en moles por litro. Esto puede hacerse como sigue:

$$\frac{16 \times 10^{-3}\ \text{g } CaF_2}{\text{litro de disoln.}} \times \frac{1\ \text{mol } CaF_2}{78\ \text{g } CaF_2} = \frac{2.0 \times 10^{-4}\ \text{moles } CaF_2}{\text{litro de disoln.}}$$

Cada mol de fluoruro de calcio que se disuelve proporciona 1 mol de ion calcio y 2 moles de ion fluoruro:

	$CaF_2(s)$	$\rightleftarrows$	Ca^{+2}	+	$2F^-$
Inicial	S(olid)		0		0
Eq.	$S - 2.0 \times 10^{-4}$		2.0×10^{-4}		4.0×10^{-4}

Los pasos restantes son directos

$$\begin{aligned} K_{ps} &= (Ca^{+2})(F^-)^2 \\ &= (2.0 \times 10^{-4})(4.0 \times 10^{-4})^2 \\ &= 32 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

Problema de ejemplo 8: ¿Cuál es la solubilidad, en moles por litro, del $Ag_2(C_2O_4)$ si el valor del K_{ps} es 1.3×10^{-11}?

Resumen:	$Ag_2(C_2O_4)(s)$	$\rightleftarrows$	$2Ag^+$	+	$C_2O_4^{-2}$
	S		0		0
	$S - x$		$2x$		x

La expresión del K_{ps} es:

$$K_{ps} = (Ag^+)^2(C_2O_4^{-2}) = 1.3 \times 10^{-11}$$

La sustitución de (Ag^+) y $(C_2O_4^{-2})$ en términos de x da

$$(2x)^2(x) = 1.3 \times 10^{-11}$$
$$4x^3 = 1.3 \times 10^{-11}$$
$$x^3 = 0.32 \times 10^{-11} = 3.2 \times 10^{-12}$$

Despejando x, el número de moles del ion oxalato por litro, encontramos

$$x = \sqrt[3]{3.2} \times \sqrt[3]{10^{-12}} = \sqrt[3]{3.2} \times 10^{-4}$$

La forma más sencilla de sacar la raíz cúbica es usando logaritmos; esto es,

$$\log (3.2)^{1/3} = \tfrac{1}{3} \log 3.2 = \tfrac{1}{3}(0.505) = 0.168$$

y, por lo tanto,

$$(3.2)^{1/3} = 1.5$$

Así, la solubilidad del oxalato de plata es 1.5×10^{-4} moles por litro.

En los problemas considerados hasta ahora, el sólido puro se disolvía en agua pura. A menudo nos interesa la solubilidad de un sólido en una disolución que contiene sales disueltas. Si esta solución contiene uno o más iones comunes al sólido que se disuelve, se afecta el equilibrio de solubilidad.

Problema de ejemplo 9: Supóngase que el K_{ps} del $Sc(OH)_3$ es 1.1×10^{-15} (no lo es). ¿Cuál es la solubilidad *(a)* en agua pura; *(b)* en $Sc_2(SO_4)_3$ 0.1*M*, y *(c)* en NaOH 0.1*M*?

(a) Resumen:

	$Sc(OH)_3(s)$	$\rightleftarrows$	Sc^{+3}	+	$3(OH)^-$
	S		0		0
	$S - x$		x		$3x$

La expresión para K_{ps} es

$$(Sc^{+3})(OH^-)^3 = 1.1 \times 10^{-15}$$

Si sustituimos los valores indicados, obtenemos

$$(x)(3x)^3 = 11 \times 10^{-16}$$
$$27x^4 = 11 \times 10^{-16}$$
$$x^4 = 0.41 \times 10^{-16}$$

y

$$x = \sqrt[4]{0.41} \times \sqrt[4]{10^{-16}} = \sqrt[4]{0.41} \times 10^{-4}$$

Una vez más, para sacar la raíz cuarta usamos logaritmos. Así,

$$\log (0.41)^{1/4} = \tfrac{1}{4} \log 0.41 = \tfrac{1}{4}(-0.387) = -0.097 = 9.903 - 10$$

ó

$$(0.41)^{1/4} = \text{antilog } (9.903 - 10) = 0.80$$

Esto da una solubilidad de 8.0×10^{-5} moles/litro.

(b) Supongamos que en disolución el sulfato de escandio se disocia totalmente:

$$Sc_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Sc^{+3} + 3SO_4^{-2}$$

Así, si tenemos una disolución que es 0.1*M* en sulfato de escandio, tendremos una disolución que es 0.2*M* en ion escandio.

Resumen	$Sc(OH)_3(s)$	$\rightleftarrows$	Sc^{+3}	+	$3OH^-$
	S		0.2		0
	$S - x$		$0.2 + x$		$3x$

La expresión para el K_{ps} es:

$$(Sc^{+3})(OH^-)^3 = (0.2 + x)(3x)^3 = 1.1 \times 10^{-15}$$

El producto de estos dos términos es muy pequeño; de aquí que supongamos que x es mucho menor que 0.2, por lo que podemos despreciar x con respecto a 0.2. Entonces la expresión se convierte en

$$(0.2)(27x^3) = 1.1 \times 10^{-15}$$

ó

$$x = 6 \times 10^{-6}$$

La solubilidad es 6×10^{-6} moles/litro.

(c) El hidróxido de sodio en disolución está totalmente disociado en iones sodio y iones oxhidrilo; por lo que ahora tenemos al hidróxido de escandio disolviéndose en una disolución que ya contiene el ion oxhidrilo en una concentración 0.1*M*.

Resumen	$Sc(OH)_3(s)$	$\rightleftarrows$	Sc^{+3}	+	$3OH^-$
	S		0		0.1
	$S - x$		x		$0.1 + 3x$

y, si sustituimos los valores indicados en la expresión para el K_{ps}, obtenemos

$$(Sc^{+3})(OH^-)^3 = (x)(0.1 + 3x)^3 = 1.1 \times 10^{-15}$$

De nuevo, parece muy razonable despreciar $3x$ con respecto a 0.1. Si lo hacemos, obtenemos

$$x(0.1)^3 = 1.1 \times 10^{-15}$$
$$x = 1.1 \times 10^{-12}$$

La solubilidad es 1.1×10^{-12} moles/litro.

Iones complejos. Todos los iones en disolución están hidratados. En la mayoría de los casos estos iones hidratados constituyen compuestos definidos con el agua. Por ejemplo, se cree que el ion plata en disolución es $Ag(H_2O)_2^+$, mientras se piensa que el ion cobalto es $Co(H_2O)_6^{+2}$. Ocasionalmente, los iones o las moléculas presentes en la disolución tienen una mayor afinidad por el catión que el agua misma. Tal es el caso para el NH_3 en presencia del ion Ag^+, y se producen las siguientes reacciones:

$$Ag(H_2O)_2^+ + NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)(H_2O)^+ + H_2O$$

y

$$Ag(NH_3)(H_2O)^+ + NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+ + H_2O$$

Los iones como el $Ag(NH_3)_2^+$ son conocidos como *iones complejos.*

Las ecuaciones que muestran lo que ocurre en una disolución que contiene Ag^+ y NH_3 son

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)^+ \qquad K_1$$
$$Ag(NH_3^+) + NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+ \qquad K_2$$

(Hemos ignorado la hidratación del agua.) Estos equilibrios se representan por las ecuaciones

$$K_1 = \frac{(Ag(NH_3)^+)}{(Ag^+)(NH_3)} \quad \text{and} \quad K_2 = \frac{(Ag(NH_3)_2^+)}{(Ag(NH_3)^+)(NH_3)}$$

Así como combinamos las dos ecuaciones para el equilibrio de solubilidad, podemos combinar estas dos ecuaciones para obtener:

$$K_1K_2 = \frac{(Ag(NH_3)_2^+)}{(NH_3)^2(Ag^+)}$$

Esto generalmente se escribe

$$\frac{1}{K_1K_2} = K_d = \frac{(NH_3)^2(Ag^+)}{(Ag(NH_3)_2^+)}$$

En donde K_d es llamada la constante de disociación o inestabilidad.

Deberá notarse que la situación aquí es la misma que en el equilibrio de solubilidad. Si usamos la última ecuación, y suponemos que todo el complejo de plata está en la forma de un complejo de amonio, estaremos cometiendo un error, a menos que K_1 sea mucho menor que K_2. Con esto queremos decir que el complejo de plata es realmente *dos* iones complejos: uno con una molécula de amoníaco unida al ion plata, y el otro con dos moléculas de amoníaco unidas al ion plata. Así, para dar cuenta de todo el ion plata en la forma de un ion complejo, debemos considerar tanto el $Ag(NH_3)^+$ como el $Ag(NH_3)_2^+$. Sólo cuando K_1 es pequeña en comparación con K_2 y, por lo tanto, $Ag(NH_3)^+$ es despreciable en comparación con $Ag(NH_3)_2^+$, podemos suponer que el ion complejo de plata está todo en esta última forma. En el caso del complejo de plata amoniacal, K_1 es suficientemente pequeña, por lo que esto es una buena aproximación. Pero no siempre ocurre esto. Por ejemplo, en una disolución que contiene NH_3 disuelto, el ion cúprico forma los siguientes complejos: $Cu(NH_3)(H_2O)_3^{+2}$, $Cu(NH_3)_2(H_2O)_2^{+2}$, $Cu(NH_3)_3(H_2O)^{+2}$ y $Cu(NH_3)_4^{+2}$. Si calculáramos cuánto ion cúprico formaría un complejo, suponiendo que el único ion complejo formado fue $Cu(NH_3)_4^{+2}$, cometeríamos un grave error en nuestros cálculos, ya que se forman cantidades apreciables de los cuatro complejos indicados. Los cálculos cuantitativos se complican cuando debe considerarse cada paso de una disociación múltiple. Posteriormente se tendrá en cuenta esta situación. Por ahora, consideremos sólo el caso más simple de iones complejos, tales como $Ag(NH_3)_2^+$.

Problema de ejemplo 10: La constante de disociación del $Ag(NH_3)_2^+$ es 6×10^{-8}. ¿Cuánto NH_3 debe añadirse a una disolución de un litro que contiene 0.01 moles de $AgNO_3$ y 0.01 moles de NaCl para impedir justamente la precipitación del AgCl ($K_{ps} = 1.6 \times 10^{-10}$)?

Cuando se disuelve totalmente la cantidad exacta de AgCl, el (Cl^-) es 0.01 y el (Ag^+) tiene un valor algo más bajo. Si aumentamos el Ag^+ ligeramente, precipitará AgCl y se establecerá el equilibrio $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$. Este valor crítico del (Ag^+) está dado por

$$(Ag+)_{crít}\ (0.01) = K_{ps} = 1.6 \times 10^{-10}$$

ó

$$(Ag+)_{crít} = 1.6 \times 10^{-8}$$

Esto determina la concentración del ion plata en el equilibrio

$$\begin{array}{ccccc} & Ag(NH_3)_2^+ & \rightleftarrows & Ag^+ & + 2NH_3 \\ (0.01 - 1.6 \times 10^{-8}) & & & (1.6 \times 10^{-8}) & (NH_3) \end{array}$$

$$\frac{(NH_3)^2(1.6 \times 10^{-8})}{(0.01 - 1.6 \times 10^{-8})} = 6 \times 10^{-8}$$

Con la aproximación obvia, obtenemos

$$(NH_3)^2 = \frac{6 \times 10^{-10}}{1.6 \times 10^{-8}} = 3.7 \times 10^{-2}$$

ó

$$(NH_3) = 0.19$$

Esta es la concentración final de NH_3, pero, para permitir la formación de 0.01 moles de $Ag(NH_3)_2^+$, la concentración inicial del NH_3 debería ser 0.21 molar.

PROBLEMAS

1. Dado que la constante de equilibrio a 25° C para

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

es 1.0×10^{-14}, calcúlese el cambio de energía libre estándar para la reacción.

2. En la reacción anterior, la $\Delta S°$ a 298° K es -19.0 cal/° mol. Calcúlese la $\Delta H°$.

3. Cerca del punto de ebullición, el pH de una solución neutra es prácticamente 5. Supóngase que $\Delta S°$ no varía con la temperatura, pero $\Delta H°$ sí. ¿Cuál es el calor de ionización del agua, $\Delta H°$, en el punto de ebullición? Ver problema 2.

4. El pK del H_3PO_2 es de 2 a 3. Basándose en el índice de coordinación y en la estructura conocidos en otros oxiácidos del fósforo, predígase la estructura del H_3PO_2. Póngase en una lista las sales de sodio probables, para este ácido.

5. ¿Cuáles son los anhídridos del $HSb(OH)_6$, H_5IO_6 y H_6TeO_6?

Resp. Sb_2O_5, I_2O_7 y TeO_3.

6. En la reacción del agua con el P_4O_{10}, se forma toda una serie de ácidos, dependiendo de cuántas moléculas de agua reaccionan. Sugiérase la estructura del P_4O_{10}. Supóngase que dos moléculas de agua reaccionan con la molécula de P_4O_{10} por ruptura del enlace P—O—P como sigue:

$$—P—O—P + H—O—H \rightarrow —P—O—H + H—O—P—$$

Si los dos enlaces P—O—P están tan alejados cuanto sea posible, ¿cuál es la estructura de la molécula resultante? ¿cuál es la fórmula? Supóngase que los dos enlaces P—O—P que reaccionan con las dos moléculas de agua son adyacentes. ¿Cuál es la estructura de la molécula resultante?

7. Un litro de una disolución contiene 20 g de $M(OH)_3$, un electrólito fuerte. El peso atómico de M es 293. ¿Cuál es la normalidad de la disolución? Se preparó una disolución de H_2SO_4 y 20.00 ml de H_2SO_4 reaccionan con 30.00 ml de la base. Si la densidad de la disolución de H_2SO_4 es 1.000 g/cm^3 ¿cuál es el porcentaje de H_2SO_4?

8. Una disolución de $M(OH)_3$ 1.000*N*, un electrólito fuerte, se usa a su vez para valorar aproximadamente HCl 1*N*, HAc 1*N* y HCN 1*N*. Basándose en los datos de las tablas 4 y 7, señálese para cada caso los indicadores más apropiados.

Resp. Rojo de fenol, fenoftaleína, nitramina.

9. Una muestra de 50.00 ml de una disolución 1.000*M* de $M(OH)_3$, un electrólito fuerte, se valora con H_2SO_4 0.5*M*. ¿Cuánto H_2SO_4 se necesita? *Resp.* 150 ml H_2SO_4.

10. Un litro de disolución contiene 1 mol de $CuSO_4$ y 0.5 mol de NH_3. Se forman los cuatro complejos amoniacales del cobre. Escríbanse en una lista todas las especies presentes en la disolución. Escríbanse las ecuaciones que se necesitan resolver para obtener la concentración de cada especie.

11. Calcúlese la solubilidad (en moles por litro) del AgCl ($K_{ps} = 1.6 \times 10^{-10}$) en las siguientes disoluciones: *(a)* agua destilada; *(b)* KNO_3 1.0*M*; *(c)* $LaCl_3$ 1.0*M*; *(d)* Ag_2SO_4 0.1*M*; *(e)* KCl 1.5*M*. *Resp. (a)* 1.3×10^{-5} mol/litro; *(c)* 5×10^{-11} mol/litro.

12. Calcúlese la solubilidad del $Sc(OH)_3$ (supóngase $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-15}$) en las siguientes disoluciones: *(a)* $La_2(SO_4)_3$ 1.0*M*; *(b)* $Ca(OH)_2$ 0.05*M*; *(c)* K_2SO_4 1.0*M*; *(d)* $Sc_2(SO_4)_3$ 0.4*M*.

13. Calcúlese el pH de las siguientes disoluciones: *(a)* HCl 0.1*M*; *(b)* HCN 0.1*M* + NaCN 0.3*M*; *(c)* NaCN 0.6*M*; *(d)* NH_4OH 0.2*M*; *(e)* NH_4OH 0.2*M* + NH_4Cl 0.07*M*; *(f)* NH_4Cl 0.14*M*. (Para los valores de *K*, véanse las tablas 4 y 5.) *Resp. (a)* pH = 1; *(b)* pH = 9.9.

14. ¿Cuál es el pH de las siguientes disoluciones? (Supóngase que los volúmenes finales son la suma de los dos volúmenes separados.)

de de
de de
de de
de
de

Resp. (a) 4.27; *(d)* 1.00.

15. Dado el siguiente pH, calcúlese la concentración de las disoluciones de: *(a)* NaCl, pH 11.3; *(b)* HCl, pH 3; *(c)* NH_4Cl, pH 5.6; *(d)* HCN, pH 4.8. *Resp. (a)* 0.16 molar.

16. Para neutralizar 32.43 ml de vinagre (fundamentalmente, ácido acético en disolución acuosa) se requieren 20.15 ml de NaOH 0.1032*N*. ¿Cuál es la normalidad del vinagre? Si la densidad del vinagre es 1.031, ¿cuál es el porcentaje de HAc (CH_3CO_2H)?

★ 17. La adición de 0.20 ml de indicador 0.010*N* a 50 ml de agua es suficiente para comunicar un color definido a la disolución. Si se usa este indicador para determinar el punto final durante la valoración de 50 ml de HCl 0.1*N* con NaOH 0.1*N*, ¿cuánta base deberá añadirse para provocar un cambio de color? (La constante de ionización del indicador es 4×10^{-2}.)

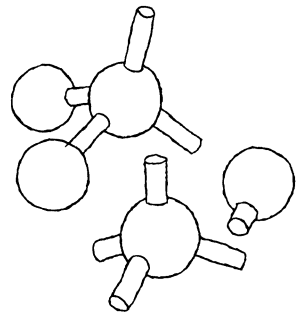
18. La constante de disociación del $Ag(S_2O_3)^{-3}$ es 5.7×10^{-14}: Calcúlese la solubilidad de: *(a)* AgCl ($K_{ps} = 1.6 \times 10^{-10}$), *(b)* AgBr ($K_{ps} = 7.7 \times 10^{-13}$) y *(c)* AgI ($K_{ps} = 1.5 \times 10^{-16}$ si cada sólido puro es sumergido en tres vasos diferentes de precipitados cada uno de los cuales contiene $Na_2S_2O_3$ 1.6*M*.

★19. Calcúlese cuánto AgCl y AgBr (ambos están en el mismo vaso de precipitados) se disolverán en 2.0 ml de disolución que contiene 0.10 ml de NH_4OH 6*M* y 0.25 ml de $AgNO_3$ 0.1*M*. Para datos de K_{ps} véase el problema 19. La constante de disociación del $Ag(NH_3)_2^+$ es 6×10^{-8}.

20. Calcúlese el pH de las disoluciones que resultan cuando se agregan 20 ml de NaOH 0.1*N* a 20 ml de HCN 0.1*N*.

21. Calcúlese el cambio en pH cuando se agrega 0.5 mol de NaOH a un litro de disolución que contiene 1 mol de HAc y 1 mol de acetato de sodio. *Resp.* 0.5.

15



Equilibrio complejo en soluciones

La descripción del equilibrio complejo envuelve la formulación de las expresiones del equilibrio en términos de las incógnitas apropiadas y la resolución de estas ecuaciones. El primer paso, que proporciona un resumen algebraico del problema, utiliza las ecuaciones químicas balanceadas que definen el equilibrio; el segundo paso supone la aplicación de un álgebra simple, aunque a menudo laboriosa. El truco para resolver tales problemas consiste en hacer aproximaciones apropiadas que simplifican las ecuaciones y reducen el trabajo requerido para obtener la solución. Para esto, es indispensable estar alerta sobre el aspecto químico del problema. Con una formulación adecuada del resumen con frecuencia reducimos la parte algebraica del problema de la solución de una ecuación complicada a la solución de una sencilla. Así, al tratar con equilibrios complejos, nuestra meta es usar la química para hacer que la solución de los problemas de equilibrio resulte lo más sencilla posible.

No estudiamos el equilibrio complejo sólo para desarrollar la habilidad manipulativa al resolver estos problemas. La solución de ellos proporciona una visión de la naturaleza de fenómenos químicos tales como el anfoterismo y la formación de iones complejos, lo cual no se lograría con sólo descripciones puramente verbales; más aún, el comprender cuantitativamente las relaciones de solubilidad de los diferentes sulfuros facilita las bases de la teoría del análisis cualitativo.

COMPLICACIONES ALGEBRAICAS

Cuando tratamos con problemas de equilibrio simple, a menudo hacemos aproximaciones en lugar de resolver ecuaciones cuadráticas. Por ejemplo, en los cálculos implicados en la disociación del ácido acético, suponemos que, prácticamente, todo él permanece sin disociar, por lo tanto, simplificamos la expresión del equilibrio resultante. Dicha simplificación es posible sólo si hay muy poca disociación, es decir, si el valor de la constante de disociación es pequeña. Sin embargo, debería enfatizarse, que la constante de equilibrio no siempre es lo suficientemente pequeña para que esta aproximación sea válida; entonces debemos resolver las ecuaciones

resultantes sin aproximaciones. Esta necesidad sólo se presenta siempre que el ácido es moderadamente débil y, a su vez, el valor de la constante de ionización de una magnitud inferior en uno o dos órdenes a la unidad.

Problema de ejemplo 1: ¿Cuál es la concentración del hidrógeno de una solución de $NaHSO_4$ 0.10*M*?

Resumen:

$$\begin{array}{ccccc} HSO_4^- & \rightleftarrows & H^+ & + & SO_4^{-2} \\ 0.10 & & 0 & & 0 \\ 0.10 - x & & x & & x \end{array} \qquad K = 1.2 \times 10^{-2} \qquad (a)$$

Esto lleva a expresar el equilibrio como:

$$\frac{x^2}{0.10 - x} = 1.2 \times 10^{-2} \qquad (b)$$

Si la resolvemos suponiendo que el valor de x es despreciable en comparación con 0.10 obtenemos

$$x^2 = 12 \times 10^{-4}$$

ó

$$x = 0.035 \qquad (c)$$

Sin embargo, este valor de x muestra que el mismo *no* es despreciable en comparación con 0.10. (Nos apercibe de ello el hecho de que la constante de disociación del ion bisulfato es relativamente grande.) Para resolver este problema correctamente, debemos aplicar íntegra la ec. *(b)*, que toma la forma de:

$$x^2 + 1.2 \times 10^{-2}x - 12 \times 10^{-4} = 0 \qquad (d)$$

Con la ayuda de la fórmula cuadrática, escribimos

$$x = \frac{-1.2 \times 10^{-2} \pm \sqrt{49.44 \times 10^{-4}}}{2} \qquad (e)$$

que da para x

$$x = -4.1 \times 10^{-2}; \qquad +2.9 \times 10^{-2} \qquad (f)$$

Como x representa la concentración de los iones hidrógeno, una cantidad positiva, podemos eliminar la primera solución de la ec. *(f)* Así, el valor correcto de la concentración del ion hidrógeno es 2.9×10^{-2} y no 3.5×10^{-2}.

EQUILIBRIO EN COMPETENCIA

Generalmente en una solución determinada hay varios equilibrios simultáneos importantes. Si las ecuaciones de estos equilibrios no tienen especies en común, la cantidad de reacción para cualquiera de éstas, carece de efecto en el equilibrio alcanzado por los otros, excepto en los efectos ocasionados por la desviación del comportamiento ideal. En el caso de que dos o más ecuaciones en equilibrio contengan especies comunes, los reactivos compiten por las mismas. Esta sección contiene algunos ejemplos de equilibrios en competencia. En tales problemas, la solución

algebraica exacta requiere con frecuencia métodos gráficos. Así, si vamos a manejar con facilidad estos problemas, hay que hacer aproximaciones, y para hacerlas válidas, debemos evaluar cuidadosamente el aspecto químico del problema.

Solubilidad de las mezclas. Consideremos primero un equilibrio en competencia que implica la solubilidad de dos sólidos diferentes que contengan un ion común. Aquí el procedimiento es directo, si tenemos presente que todos los iones se encuentran en el mismo vaso de precipitados, y consecuentemente tenemos la misma concentración en ambas expresiones de K_{ps} para el ion común a ambos sólidos cristalinos puros.

Problema de ejemplo 2: Si añadimos 1 mol de $PbCl_2$ y 1 mol de AgCl a 1 litro de agua, ¿cuál será la cantidad de $PbCl_2$ y AgCl disueltos? El valor de K_{ps} del $PbCl_2$ es 1.0×10^{-4}, y el del AgCl es 1.56×10^{-10}.

Supongamos que se disuelven x moles de $PbCl_2$ y y moles de AgCl.

Resumen:

$PbCl_2$	$\rightleftarrows$	Pb^{+2}	+	$2Cl^-$
S		0		0
$S - x$		x		$y + 2x$
AgCl		Ag^+	+	Cl^-
S		0		0
$S - y$		y		$2x + y$

Si sustituimos los valores indicados en las dos expresiones de K_{ps} obtenemos

$$(x)(2x + y)^2 = 1.0 \times 10^{-4}$$
$$y(2x + y) = 1.56 \times 10^{-10}$$

Podemos, por supuesto, resolver exactamente estas dos ecuaciones con dos incógnitas, pero es mucho más fácil si usamos aproximaciones. De los valores de K_{ps} parece que $PbCl_2$ es más soluble que el AgCl. En términos de las cantidades que hay en estas ecuaciones, se entiende que $2x$ es mucho mayor que y; consecuentemente, como una primera aproximación, podemos despreciar y con respecto a $2x$. Si lo hacemos, la primera ecuación se vuelve

$$4x^3 = 1.0 \times 10^{-4}$$

ó

$$x = 2.9 \times 10^{-2} = (Pb^{+2})$$

Y la segunda ecuación proporciona

$$2xy = 1.56 \times 10^{-10}$$

ó

$$y = 2.7 \times 10^{-9} = (Ag+)$$

un valor compatible con nuestra suposición.

Acidos muy débiles. En las explicaciones anteriores, supusimos que la concentración del ion hidrógeno está determinada por la disociación de ácido. Esta aproximación es válida sólo cuando la contribución del ácido disociado con respecto a la

concentración del ion hidrógeno es tan grande, que la del ion hidrógeno aportado por el agua es despreciable. Ya hemos visto (pág. 419) que, cuando manejamos una solución muy diluida de un ácido fuerte, no podemos ignorar más el equilibrio de la disociación del agua. Cuando manejamos una solución poco diluida de un ácido débil, la contribución del agua puede ser nuevamente importante; sin embargo, ahora tenemos que considerar *dos* equilibrios simultáneos, para obtener una respuesta exacta.

Problema de ejemplo 3: La glicina, $HC_2H_4O_2N$, es uno de los aminoácidos que constituyen las proteínas del cuerpo humano. La constante de ionización es 1.7×10^{-10}. (Para ser breves en lo que sigue, escribimos HG en lugar de glicina.) ¿Cuál es el valor de (H^+) y (G^-) en una solución 10^{-4} molar de glicina?

Si no consideramos la disociación del agua, el enunciado resumido de este problema es

HG	$\rightleftarrows$	H^+	+	G^-
10^{-4}		0		0
$10^{-4} - x$		x		x

Esto conduce a la expresión de equilibrio

$$\frac{x^2}{10^{-4} - x} = 1.7 \times 10^{-10}$$

Con la aproximación usual, esto da

$$x = 1.3 \times 10^{-7}$$

Sin embargo, esta concentración de ion hidrógeno es, más o menos, la misma que la del agua; consecuentemente, no podemos despreciar el ion hidrógeno que proviene de la disociación del agua. Para resolver correctamente este problema, debemos considerar la disociación simultánea de la glicina y del agua. Entonces el resumen es

HG	$\rightleftarrows$	H^+	+	G^-
10^{-4}		y		0
$10^{-4} - x$		$x + y$		x
HOH	$\rightleftarrows$	H^+	+	OH^-
—		y		y
		$x + y$		y

En estas expresiones, x es la cantidad de HG que se disocia, y y es la cantidad de agua que se disocia. Por las expresiones de equilibrio, tenemos

$$\frac{(x + y)(x)}{(10^{-4} - x)} = 1.7 \times 10^{-10} \qquad (a)$$

y

$$(x + y)(y) = 1.0 \times 10^{-14} \qquad (b)$$

Como una aproximación tentativa, supongamos que se puede despreciar a x por comparación con 10^{-4} y dividamos *(a)* entre *(b)*; esto proporciona

$$\frac{x}{10^{-4}y} = 1.7 \times 10^{4} \quad \text{o} \quad x = 1.7y$$

Sustituyamos este valor en *(b)* y despejemos y como sigue:

$$(1.7y + y)(y) = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{o} \quad 2.7y^2 = 1.0 \times 10^{-14}$$

y

$$y = 0.61 \times 10^{-7}$$

Al sustituir y en la ecuación $x = 1.7y$ nos da $x = 1.03 \times 10^{-7}$. Este valor es compatible con nuestra aproximación, y la combinación en x y y proporciona la respuesta

$$(H^+) = 1.6 \times 10^{-7}$$
$$(G^-) = 1.0 \times 10^{-7}$$

Hidrólisis compleja. Los problemas de hidrólisis que ya se trataron comprenden sales en las que se hidrolizó sólo el anión o el catión. Hemos dejado hasta ahora aquellos casos en los que se hidrolizan tanto el anión como el catión. Consideremos, por ejemplo, lo que sucede en una solución de NH_4CN. Obviamente, hay una tendencia para que se hidrolice el catión y produzca iones hidrógeno; pero, al mismo tiempo, hay una tendencia a que se hidrolicen los aniones y formen iones oxhidrilo. Lo que ocurre depende de la afinidad relativa de los cationes por los iones oxhidrilo y la de los aniones por los iones hidrógeno. Las diferencias entre estas afinidades proporcionan una amplia variedad de resultados con frecuencia inesperados.

Problema de ejemplo 4: Cuál es la concentración de iones hidrógeno en NH_4CN 1*M*? Las constantes de ionización para el NH_4OH y HCN son

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad K_i = 1.8 \times 10^{-5}$$

y

$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^- \qquad K_i = 4 \times 10^{-10}$$

Así, en una solución de HCN, la disociación es mucho menor que en una solución de NH_4OH: el ion cianuro tiene una mayor afinidad por el ion hidrógeno que la del ion amonio por el ion oxhidrilo; por lo tanto, la hidrólisis del NH_4CN proporciona una solución alcalina. Esto es cualitativamente correcto, pero cualquier análisis basado únicamente en los equilibrios separados induce a error, porque el ion oxhidrilo producido por la hidrólisis del ion cianuro da al ion amonio una nueva fuente de iones oxhidrilos con los cuales forma hidróxido de amonio. Para resolver correctamente este problema, necesitamos considerar ambos equilibrios. Primero escribamos un resumen completo y luego expliquemos cada parte del resumen.

	CN^-	+	HOH	$\rightleftarrows$	HCN	+	OH^-
1.	$1 - x$				x		x
2.	$1 - x$				x		α
	NH_4OH			$\rightleftarrows$	NH_4^+	+	OH^-
A.	0				1		x
B.	x				$1 - x$		0
C.	$x - \alpha$				$1 - x + \alpha$		α

El paso 1 describe la hidrólisis del ion CN^- cuando no ocurre ninguna otra reacción. Como están presentes iones amonio y oxhidrilo, es posible en principio, que todos los oxhidrilos reaccionen con los iones amonios como se describe en el paso B. Mas para establecer un equilibrio, se debe disociar una pequeña cantidad α, de iones oxhidrilo, para formar el

ion amonio y el ion oxhidrilo como se muestra en el paso C. Ahora tenemos que modificar el resumen que incluye la hidrólisis del ion cianuro para que el (OH^-) sea el mismo en ambos equilibrios. Por lo tanto, escribimos la condición del equilibrio *final* del ion cianuro como se muestra en la parte 2. Así, que las dos expresiones de equilibrio son

$$\frac{(HCN)(OH^-)}{(CN^-)} = \frac{(x)(\alpha)}{(1-x)} = 2.5 \times 10^{-5} \qquad (b)$$

y

$$\frac{(NH_4^+)(OH^-)}{(NH_4OH)} = \frac{(1-x+\alpha)(\alpha)}{(x-\alpha)} = 1.8 \times 10^{-5} \qquad (a)$$

Ahora tenemos dos ecuaciones con dos incógnitas, pudiendo resolverse exactamente para ambas. Como de costumbre, podemos simplificar si examinamos la parte química del problema. La ecuación *(a)* nos dice que, en tanto que $1 - x$ nunca se haga pequeña (esto no es improbable), ya sea x o α debe ser muy pequeño. En *(b)*, el primer factor es probablemente cercano a 1. Por lo tanto α debe ser menor que $x - \alpha$, y, si esto es cierto, α tiene que ser pequeña en comparación con x. Así sería razonable despreciar α con respecto a x.

[Antes de proseguir, observemos que el hecho de que probablemente podemos despreciar α, con respecto a x no es accidental. Los pasos que comprende la disociación de NH_4OH se pudieron formular con la misma facilidad:

$$\begin{array}{ccccc} NH_4OH & \rightleftarrows & NH_4^+ & + & OH^- \\ 0 & & 1 & & x \\ \beta & & 1-\beta & & x-\beta \end{array}$$

(Esto también llevaría a cambios en el resumen de CN^-.) Sin embargo, a partir de los principios *químicos*, sabemos que la mayoría de los iones NH_4^+ y OH^- disponibles se combinarán para formar NH_4OH; así β no sería pequeño en comparación con x y no se podría simplificar. Para hacer aproximaciones permisibles, por lo general es necesario que una de las variables sea mucho menor que las otras. Claramente, en el equilibrio anterior, la cantidad de NH_4OH disociada, o su equivalente, el (OH^-) será pequeño; por lo que formulamos nuestro problema de modo que (OH^-) represente una de las variables, es decir, α.]

Cuando se desprecia α con respecto a x la ec. *(b)* se vuelve

$$\frac{\alpha(1-x)}{x} = 1.8 \times 10^{-5} \qquad (c)$$

Ahora multiplicamos *(a)* por *(c)* para obtener

ó

$$\frac{(x)(\alpha)}{(1-x)} \times \frac{\alpha(1-x)}{x} = 2.5 \times 10^{-5} \times 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\alpha^2 = 4.5 \times 10^{-10}$$

y

$$\alpha = 2.1 \times 10^{-5} = (OH^-) \qquad (d)$$

De esto, resulta

$$(H^+) = 4.8 \times 10^{-10}$$

y, si sustituimos *(d)* en *(c)*, obtenemos $x = 0.54$, un resultado que demuestra que era válido despreciar α con respecto a x.

Un aspecto de este problema es algo sorprendente. Si sólo se efectuara la hidrólisis del ion cianuro, como en el caso de una solución de cianuro de sodio 1 molar, encontraríamos que aproximadamente 0.5% del ion cianuro se ha combinado con un protón proveniente del agua para formar HCN molecular. Por otra parte, cuando tenemos una solución de cianuro de amonio, encontramos que casi el 54% del ion cianuro está presente como ácido cianhídrico molecular, y simultáneamente casi 54% del ion amonio está presente como hidróxido de amonio. Por lo tanto, una solución de cianuro de amonio en realidad se acerca más a una solución de hidróxido de amonio y ácido cianhídrico que a una de iones amonio y iones cianuro.

Podemos describir cualitativamente las hidrólisis complejas con dos ecuaciones sucesivas del tipo

$$CN^- + HOH \rightleftarrows HCN + OH^- \quad NH_4^+ \rightleftarrows NH_4OH$$

Los resultados obtenidos en los párrafos anteriores realmente se desprenden del principio de Le Chatelier. El hecho de que el ion cianuro aumente, la concentración del ion oxhidrilo desplaza la segunda ecuación a la derecha; el hecho de que se quite constantemente el ion oxhidrilo producido en la hidrólisis del cianuro con los iones amonio, desplaza la primera ecuación hacia la derecha. Como ambos equilibrios se desplazan hacia la derecha, podemos esperar una cantidad relativamente grande del ácido y de la base no disociados.

DISOCIACIONES SUCESIVAS

Acidos polipróticos. Algunos ácidos, tales como el ácido sulfúrico, se pueden disociar para formar dos o más iones hidrógeno por molécula; tales ácidos son llamados *ácidos polipróticos*. La disociación para formar un ion hidrógeno puede ser prácticamente completa en un ácido fuerte, pero generalmente una disociación posterior es difícil que llegue a ser completa. Esto se entiende fácilmente ya que, si se quita un protón del ion bisulfato se está separando un ion cargado positivamente del ion SO_4^{-2} con doble carga. Como es de esperarse, esto es un paso más difícil que la separación de un protón cargado positivamente del ion con una sola carga HSO_4^-.

Los ácidos polipróticos pueden ser débiles o fuertes. Por ejemplo, el H_2S o el H_3PO_4 pueden disociarse formando dos y tres iones hidrógeno, respectivamente, pero en ambos casos, aun la primera disociación ocurre sólo en un grado limitado. Al tratar los equilibrios de ácidos polipróticos en solución, debemos considerar cada uno de los pasos de la disociación.

Problema de ejemplo 5: ¿Cuál es la concentración de ion hidrógeno, de ion bisulfuro (HS^-), y de ion sulfuro en una solución 0.01 molar de H_2S? Escribamos un resumen de los pasos que ocurren. Estos son:

	H_2S	$\rightleftarrows$	H^+	+	HS^-
1.	0.01		0		0
2.	$0.01 - x$		x		x
3.	$0.01 - x$		$x + y$		$x - y$
	HS^-	$\rightleftarrows$	H^+	+	S^{-2}
A.	x		x		0
B.	$x - y$		$x + y$		y

El primer paso de la disociación del ácido sulfhídrico forma un ion hidrógeno y un ion bisulfuro, para dar la situación representada en el paso 2. El ion bisulfuro también puede disociarse, para formar el ion sulfuro, como se indica en el paso B, y esta disociación posterior, necesitará, por supuesto, un cambio en el resumen del equilibrio para el H_2S. A partir del resumen final para cada equilibrio, es decir, los pasos 3 y B podemos escribir las dos ecuaciones

$$\frac{(x - y)(x + y)}{(0.01 - x)} = 1.1 \times 10^{-7} \qquad (a)$$

$$\frac{(x + y)(y)}{(x - y)} = 1.0 \times 10^{-14} \qquad (b)$$

Del valor de la constante de ionización, vemos que la cantidad de disociación del ion bisulfuro es pequeña. Esto significa que podemos simplificar nuestras ecuaciones despreciando y siempre que aparezca x en una suma o una resta. Así *(b)* se reduce a

$$y = 1.0 \times 10^{-14}$$

En forma similar, la cantidad de disociación del sulfuro de hidrógeno es probable que sea suficientemente pequeña para que podamos despreciar x con respecto a 0.01. Con estas aproximaciones, la solución de *(a)* nos da

$$x = 3.3 \times 10^{-5}$$

En vista de los valores de x y y parece que ambas aproximaciones son correctas. Cambiando los valores x y y como se indica en el resumen, podemos calcular la concentración de los tres iones presentes. Si lo hacemos, encontramos

$$(H^+) = 3.3 \times 10^{-5}$$
$$(HS^-) = 3.3 \times 10^{-5}$$
$$(S^{-2}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Obsérvese que pudimos calcular la concentración del ion hidrógeno considerando sólo el primer paso de la ionización. Esto, generalmente, es cierto siempre y cuando la primera constante de disociación esté muy separada de la primera.

Con frecuencia los problemas referentes a las soluciones de las sales ácidas de ácidos polipróticos son complicadas. Por ejemplo, consideremos una solución que contiene bicarbonato de sodio $NaHCO_3$. En dicha solución hay iones sodio y iones bicarbonato. Estos últimos no sólo se disocian para formar iones hidrógeno y iones carbonato, sino también se hidrolizan formando ácido carbónico y iones oxhidrilo. El que la solución resulte ácida o básica depende de los valores de las constantes sucesivas de disociación.

Problema de ejemplo 6: ¿Cuál es la concentración de ion hidrógeno del $NaHCO_3$ $1M$?

Los pasos de disociación del ácido carbónico son

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad K = 4.3 \times 10^{-7}$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{-2} \qquad K = 5.6 \times 10^{-11}$$

Así que el ion bicarbonato es un ácido débil; más aún, el ácido carbónico mismo es tan débil que esperamos algo de hidrólisis del ion bicarbonato. Si calculamos la constante de hidrólisis del ion bicarbonato encontramos que su valor es 2.3×10^{-8}. Como la constante de hidrólisis del ion bicarbonato es mayor que la constante de ionización del ion bicarbonato, debería haber más hidrólisis que disociación, y la solución resultante sería básica.

En general, si sabemos que una solución es ácida (o básica), es deseable arreglar la expresión de equilibrio de modo que contenga sólo la concentración del ion hidrógeno (u oxhidrilo). En el presente caso; por lo tanto, es mejor describir esta solución básica en términos de la ecuación de hidrólisis del ion bicarbonato y del ion carbonato, porque luego ambas sólo comprenderán la concentración del ion oxhidrilo. Sobre esta base, escribimos el siguiente resumen:

	HCO_3^-	+	H_2O	$\rightleftarrows$	H_2CO_3	+	OH^-	$K = 2.3 \times 10^{-8}$
1.	$1 - x$				x		x	
2.	$1 - 2x + y$				x		y	
	CO_3^{-2}	+	H_2O	$\rightleftarrows$	HCO_3^-	+	OH^-	$K = 1.8 \times 10^{-4}$
A.					$1 - x$		x	
B.	x				$1 - 2x$		0	
C.	$x - y$				$1 - 2x + y$		y	

El paso 1 corresponde a la hidrólisis del ion bicarbonato. Luego el ion oxhidrilo producido en el paso 1 reacciona con el ion bicarbonato, para formar ion carbonato (paso B). Sin embargo, la reacción B es incompleta; algo del ion carbonato producido se hidrolizaría para dar la situación descrita en el paso C. Esto, por supuesto, requiere un cambio (paso 2) en el resumen de la hidrólisis del HCO_3^- y las expresiones del equilibrio resultante son

$$\frac{(x)(y)}{(1 - 2x + y)} = 2.3 \times 10^{-8} \qquad (a)$$

y

$$\frac{(1 - 2x + y)(y)}{(x - y)} = 1.8 \times 10^{-4} \qquad (b)$$

Partiendo de lo que hemos dicho acerca del aspecto químico de este problema, parece razonable despreciar y con respecto a x. Entonces *(b)* viene a ser

$$\frac{(1 - 2x + y)(y)}{(x)} = 1.8 \times 10^{-4} \qquad (c)$$

Si multiplicamos *(a)* por *(c)* obtenemos

$$\frac{(x)(y)}{(1 - 2x + y)} \times \frac{(1 - 2x + y)(y)}{(x)} = 2.3 \times 10^{-8} \times 1.8 \times 10^{-4}$$
$$y^2 = 4.1 \times 10^{-12}$$
$$y = 2.0 \times 10^{-6} = (OH^-)$$

Esto da

$$(H^+) = 5 \times 10^{-9}$$

Despejamos x observando que, de acuerdo con nuestra aproximación, $1 - 2x + y \approx 1 - 2x$. Entonces, si sustituimos y en *(c)*, obtenemos

ó
$$\frac{(1 - 2x)}{(x)} 2.0 \times 10^{-6} = 1.8 \times 10^{-4}$$

$$x = 1.1 \times 10^{-2}$$

Partiendo de estos valores de x y y, vemos que las aproximaciones son correctas. Si sustituimos estos valores en las ecuaciones indicadas en el resumen, tendremos

$$(CO_3^{-2}) = (H_2CO_3) = 1.1 \times 10^{-2}$$

y

$$(HCO_3^-) = 0.98$$

Iones complejos. La disociación de un ion complejo tal como el $CuCl_4^{-2}$ se representa con frecuencia por

$$CuCl_4^{-2} \leftrightarrows Cu^{+2} + 4Cl^- \qquad K_d = 2.4 \times 10^{-6}$$

La interpretación más simple de esta ecuación es que el ion complejo, $CuCl_4^{-2}$, se disocia en la solución para formar iones cúprico y iones cloruro, y *no* otra especie. Esto es tan correcto como decir que la disociación del ácido fosfórico puede representarse con la ecuación

$$H_3PO_4 \leftrightarrows 3H^+ + PO_4^{-3}$$

lo cual implica que los únicos iones presentes son los iones hidrógeno y los iones fosfato. *Es cierto* que podemos escribir una expresión de equilibrio para la ecuación y que ésta es igual a una constante, pero *no* es cierto que todo el ácido fosfórico que se disocia forma un anión fosfato, ni es cierto que todo el $CuCl_4^{-2}$ forma ion Cu^{+2}

Como la disociación del ácido fosfórico, la del $CuCl_4^{-2}$ se lleva a cabo por pasos. Estos se pueden representar con las ecuaciones

$$CuCl_4^{-2} \rightleftarrows CuCl_3^- + Cl^-$$
$$CuCl_3^- \rightleftarrows CuCl_2 + Cl^-$$
$$CuCl_2 \rightleftarrows CuCl^+ + Cl^-$$
$$CuCl^+ \rightleftarrows Cu^{+2} + Cl^-$$

Estos equilibrios han sido estudiados con cierto detalle, y se sabe que las constantes de equilibrio son

$$\frac{(CuCl_3^-)(Cl^-)}{(CuCl_4^{-2})} = 1.9 \times 10^{-1}$$

$$\frac{(CuCl_2)(Cl^-)}{(CuCl_3^-)} = 3.3 \times 10^{-1}$$

$$\frac{(CuCl^+)(Cl^-)}{(CuCl_2)} = 2.5 \times 10^{-2}$$

$$\frac{(Cu^{+2})(Cl^-)}{(CuCl^+)} = 1.6 \times 10^{-3}$$

La similitud de estos equilibrios con los de un ácido poliprótico es clara. En la disociación de este ion complejo, los productos de disociación son aniones cloruro y algunos complejos de cobre, mientras que, en la disociación de un ácido poliprótico, los productos de disociación son protones y varios aniones ácidos.

Obsérvense los dos últimos pasos de esta disociación. Ellos representan la secuencia en la disociación del cloruro cúprico. Así, cuando éste se disuelve, tenemos presentes no sólo los iones complejos sino también al cloruro cúprico sin disociar y al $CuCl^+$. En una mayor o menor proporción, se encuentran presentes especies similares en las soluciones de cualquier sal. Así, la suposición de que las únicas especies en solución son los iones, es sólo una aproximación para un tratamiento sencillo del equilibrio de solubilidad; la validez de esta aproximación varía de un sistema a otro. En años recientes, se ha hecho evidente que la concentración de sal no disociada en solución a menudo es comparable con la concentración de los iones. Esto es realmente cierto para el AgCl y el $PbCl_2$; una fracción apreciable de estas sales en solución está presente en forma de moléculas no disociadas o parcialmente disociadas.

Problema de ejemplo 7: Calcúlese la concentración de las diversas especies presentes en 1 litro de solución que contiene 0.1 moles de sulfato cúprico y 1.4 moles de cloruro de sodio.

Este problema envuelve cuatro equilibrios simultáneos; por lo tanto, seremos especialmente meticulosos al formarlo. Suponemos que los iones cúpricos y cloruro se combinan totalmente y se aproximan al equilibrio final por disociación. Sobre esta base, el resumen es

	$CuCl_4^{-2}$	$\rightleftarrows$	$CuCl_3^-$	+	Cl^-
(*a*)	0.1		0		1
(*b*)	$0.1 - w$		w		$1 + w$
(*c*)	$0.1 - w$		$w - x$		$1 + w + x$
(*d*)	$0.1 - w$		$w - x$		$1 + w + x + y$
(*e*)	$0.1 - w$		$w - x$		$1 + w + x + y + z$

	$CuCl_3^-$	$\rightleftarrows$	$CuCl_2$	+	Cl^-
(*a*)					
(*b*)	w				$1 + w$
(*c*)	$w - x$		x		$1 + w + x$
(*d*)	$w - x$		$x - y$		$1 + w + x + y$
(*e*)	$w - x$		$x - y$		$1 + w + x + y + z$

	$CuCl_2$	$\rightleftarrows$	$CuCl^+$	+	Cl^-
(a)					
(b)					
(c)	x				$1 + w + x$
(d)	$x - y$		y		$1 + w + x + y$
(e)	$x - y$		$y - z$		$1 + w + x + y + z$

	$CuCl^+$	$\rightleftarrows$	Cu^{+2}	+	Cl^-
(a)					
(b)					
(c)					
(d)	y				$1 + w + x + y$
(e)	$y - z$		z		$1 + w + x + y + z$

El paso *(a)* corresponde a las condiciones iniciales como se definieron. En esta condición artificial, tenemos presentes sólo los iones cloruro y los iones tetraclorocuprato. Suponemos que una pequeña cantidad de iones tetraclorocuprato se disocia; esto se muestra en el paso *(b)*. Cuando esto sucede, formamos w moles de $CuCl_3^-$ y consideramos luego la disociación de $CuCl_3^-$ conforme se muestra en el paso *(c)*. Una vez que esto ocurre, formamos $CuCl_2$; éste también se disociará [paso *(d)*]. La disociación del $CuCl_2$ proporciona $CuCl^+$, y también debemos considerar la disociación de esta especie como se indica en la parte *(e)*. Las condiciones del equilibrio final para cada una de estas ecuaciones se muestran en el paso *(e)*; esto lleva a las siguientes expresiones:

$$\frac{(w - x)(1 + w + x + y + z)}{(0.1 - w)} = 1.9 \times 10^{-1} \qquad (A)$$

$$\frac{(x - y)(1 + w + x + y + z)}{(w - x)} = 3.3 \times 10^{-1} \qquad (B)$$

$$\frac{(y - z)(1 + w + x + y + z)}{(x - y)} = 2.5 \times 10^{-2} \qquad (C)$$

$$\frac{(z)(1 + w + x + y + z)}{(y - z)} = 1.6 \times 10^{-3} \qquad (D)$$

Tenemos cuatro ecuaciones y cuatro incógnitas, y partiendo de los principios de álgebra, *sabemos* que podemos despejar cada una de las incógnitas. Sin embargo, como es usual, deseamos simplificar el problema tanto como sea posible, haciendo cualquier aproximación razonable. Refiriéndonos al resumen, adivinaríamos ordinariamente que w es despreciable con respecto a 0.1; sin embargo, la disociación que describe esto, tiene una constante de equilibrio algo grande lo que, por supuesto, significa que se disocia una cantidad apreciable de ion $CuCl_4^{-2}$; en estas circunstancias, esto no resulta una buena aproximación. Por otra parte, la concentración de ion cloruro es inicialmente diez veces la del ion $CuCl_4^{-2}$; de donde w puede despreciarse en la expresión para la concentración del ion cloruro. Así, como una de tantas posibilidades, podríamos hacer la siguiente aproximación:

$$1 + w + x + y + z \approx 1$$

Como es usual en tales aproximaciones, debemos rectificar su validez una vez que hayamos completado el problema. Con esta base, las ecuaciones A, B, C y D se reducen a

$$\frac{w - x}{0.1 - w} = 19 \times 10^{-2}$$
$$(x - y) = 3.3 \times 10^{-1}(w - x)$$
$$(y - z) = 2.5 \times 10^{-2}(x - y)$$
$$z = 1.6 \times 10^{-3}(y - z)$$

Esto lleva al siguiente conjunto de ecuaciones simultáneas:

$$\begin{aligned} 1.19w - x &= 0.019 \\ -0.33 \cdot w + 1.33x - y &= 0 \\ -0.025x + 1.025y - z &= 0 \\ -0.0016y + 1.0016z &= 0 \end{aligned}$$

Si aplicamos los métodos usuales para obtener una solución a estas ecuaciones, encontramos

$$\begin{aligned} w &= 0.020 \\ x &= 5.1 \times 10^{-3} \\ y &= 1.25 \times 10^{-4} \\ z &= 2.0 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

Valores que se pueden traducir en concentraciones de las especies presentes mediante el uso de nuestro resumen. Esto proporciona el siguiente conjunto de valores:

$$\begin{aligned} (Cu^{+2}) &= 2.0 \times 10^{-7} \\ (CuCl^{+}) &= 1.2 \times 10^{-4} \\ (CuCl_2) &= 5.0 \times 10^{-3} \\ (CuCl_3^{-}) &= 1.5 \times 10^{-2} \\ (CuCl_4^{-2}) &= 8.0 \times 10^{-2} \\ (Cl^{-}) &= 1.02 \end{aligned}$$

Es claro para estos valores que nuestra única aproximación es correcta.

Los resultados demuestran que la suposición de que el ion $CuCl_4^{-2}$ se disocia totalmente en un solo paso no es válida. La concentración de cada uno de los iones complejos disociados parcialmente es mucho mayor que la del ion cúprico; más aún, aproximadamente un quinto del complejo de cobre existe en otros complejos distintos al $CuCl_4^{-2}$.

ANFOTERISMO

Un gran número de ácidos y bases son sólo escasamente solubles en agua. El equilibrio que describe una solución saturada puede escribirse

$$\begin{aligned} &\text{Acido} \quad HA(s) \rightleftarrows HA(aq.) \rightleftarrows H^+ + A^- \\ &\text{Base} \quad MOH(s) \rightleftarrows MOH(aq.) \rightleftarrows M^+ + OH^- \end{aligned}$$

HA y MOH son símbolos que representan ácidos y bases en general. Podemos aumentar la cantidad de disociación de HA disminuyendo la concentración de ion hidrógeno. Esto puede hacerse añadiendo una base a la solución. Luego, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplaza hacia la derecha y se di-

suelve más del ácido sólido. Consideraciones similares se cumplen para una base, es decir, las bases escasamente solubles se disuelven más rápidamente en ácidos que en agua pura.

La diferencia entre un ácido y una base es más bien de grado que de clase. Así, en cualquier período dado, encontramos una transición gradual desde los elementos que forman bases (a la izquierda) hasta los elementos que forman ácidos (a la derecha). En la región de transición, es difícil predecir si un óxido forma un ácido o una base en agua. Los elementos de esta área de la tabla periódica muestran con frecuencia comportamiento *anfótero;* es decir, sus óxidos se disuelven más fácilmente en un ácido *o* en una base que en agua pura.

Un óxido hidratado que presenta comportamiento anfótero, experimenta la reacción

$$MOH_s + OH^- \rightleftarrows MO^- + HOH$$
$$MOH_s + H^+ \rightleftarrows M^+ + HOH$$

La primera ecuación describe la reacción típica de un ácido con una base fuerte; la segunda, la de una base con un ácido fuerte. Realmente, en el agua, el compuesto MOH es o débilmente ácido o débilmente básico. Como la acidez y la basicidad representan dos extremos de una transición continua, el MOH, comparado con una base fuerte, parece ser ácido, y comparado con una base fuerte, parece ser básico. Consecuentemente, un ácido débil siempre "parece" ser una base cuando se enfrenta a un ácido fuerte, y viceversa.

El comportamiento anfótero puede visualizarse como el resultado de la formación de un ion complejo con los iones oxhidrilo. Así el $Zn(OH)_2$ es un sólido anfótero escasamente soluble, que se disuelve mediante una serie de pasos el primero de los cuales es

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftarrows Zn(OH)_2(aq.) \qquad K_1 = 10^{-6} \qquad (A)$$

El hidróxido de cinc molecular puede disociar aún más de acuerdo con las ecuaciones

$$Zn(OH)_2(aq.) \rightleftarrows Zn(OH)^+ + OH^- \qquad K_2 = 10^{-7} \qquad (B)$$
$$Zn(OH)^+ \rightleftarrows Zn^{+2} + OH^- \qquad K_3 = 10^{-4} \qquad (C)$$

Sin embargo, el ion cinc puede formar también los complejos $Zn(OH)_3^-$ y $Zn(OH)_4^{-2}$. La formación de estas especies puede representarse por las ecuaciones

$$Zn(OH)_2(aq.) + OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_3^- \qquad K_4 = 10^{+3} \qquad (D)$$
$$Zn(OH)_3^- + OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^{-2} \qquad K_5 = 10 \qquad (E)$$

que muestran cómo ocurre el anfoterismo. La cantidad total de hidróxido de cinc que se disuelve en un litro de agua es

$$\text{disuelto } Zn(OH)_2(s) = (Zn^{+2}) + (Zn(OH)^+) + Zn(OH)_2(aq.) + (Zn(OH)_3^-) + (Zn(OH)_4^{-2}) \qquad (F)$$

Si la concentración de oxhidrilo es muy pequeña, entonces, aplicando el principio de Le Chatelier a *B* y *C*, encontramos que las especies Zn^{+2} y $Zn(OH)^{+}$ están presentes en altas concentraciones. Por otra parte, las especies $Zn(OH)_3^-$ y $Zn(OH)_4^{-2}$ *(D* y *E)* están presentes a altas concentraciones de oxhidrilo. La solubilidad total del $Zn(OH)_2$ sólido es la concentración de las especies iónicas de cinc más el $Zn(OH_2)$ (aq), la que se ha fijado a 10^{-6} moles/litro. Para una solución casi neutra, la concentración de las especies iónicas es baja, y la solubilidad es cercana a 10^{-6} moles/litro. En una solución ácida, la concentración de las especies catiónicas aumenta y la solubilidad total aumenta arriba de 10^{-6} moles/litro; en una solución básica, la concentración de las especies aniónicas aumenta y la solubilidad aumenta nuevamente más allá de 10^{-6} moles/litro. Así la solubilidad del $Zn(OH)_2$ es mayor en una solución ácida o básica que en agua neutra, y el $Zn(OH)_2$ es mayor en una solución ácida o básica que en agua neutra, y el $Zn(OH)_2$ es anfótero.

Problema de ejemplo 8: Calcúlese la solubilidad del hidróxido de cinc sólido a pH de 5, 9 y 13.

Primero resolvemos la ecuación de equilibrio para cada una de las cinco especies en solución. De acuerdo con la reacción *A*, la concentración del hidróxido de cinc molecular es la misma siempre y cuando esté en contacto con el hidróxido de cinc sólido; así, escribimos

$$[Zn(OH)_2(aq.)] = 10^{-6} \qquad (a)$$

En términos de la reacción *B*, la concentración del hidróxido de cinc monodisociado es

$$(Zn(OH)^+) = \frac{(Zn(OH)_2(aq.))}{(OH^-)} \times 10^{-7}$$

Con ayuda de la Ec. *(a)* escribimos

$$(Zn(OH)^+) = \frac{10^{-13}}{(OH^-)} \qquad (b)$$

Análogamente, de acuerdo con la reacción *C*, la concentración del ion cinc es

$$(Zn^{+2}) = \frac{(Zn(OH)^+)}{(OH^-)} 10^{-4}$$

Esto se simplifica con la ayuda de *(b)* a

$$(Zn^{+2}) = \frac{10^{-17}}{(OH^-)^2} \qquad (c)$$

Las otras concentraciones de los aniones pueden calcularse en forma similar. Así, encontramos, partiendo de la reacción *D*, que la concentración de $Zn(OH)_3^-$ es

$$\begin{aligned}(Zn(OH)_3^-) &= 10^{+3}(Zn(OH)_2(aq.))(OH^-) \\ (Zn(OH)_3^-) &= 10^{-3}(OH^-)\end{aligned} \qquad (d)$$

La concentración de $Zn(OH)_4^{-2}$ puede calcularse partiendo de la reacción *E*:

$$(Zn(OH)_4^{-2}) = 10(Zn(OH)_3^{-}(OH^-)) = 10^{-2}(OH^-)^2 \qquad (e)$$

Podemos combinar las Ecs. *a*, *b*, *c*, *d* y *e* y obtener una expresión para la cantidad total de hidróxido de cinc disuelto. Esta es

$$\text{Disuelto } Zn(OH)_2 = (Zn^{+2}) + (Zn(OH)^+) + (Zn(OH)_2(aq.)) + (Zn(OH)_3^-) + (Zn(OH)_4^{-2}) = \frac{10^{-17}}{(OH^-)^2} + \frac{10^{-13}}{(OH^-)} + 10^{-6} + 10^{-3}(OH^-) + 10^{-2}(OH^-)^2$$

Partiendo de esta expresión general, podemos calcular la solubilidad a los distintos *pH:*

pH = 13, $(OH^-) = 0.10$:
Disuelto $Zn(OH)_2 = 10^{-15} + 10^{-12} + 10^{-6} + 10^{-4} + 10^{-4} \approx 2 \times 10^{-4}$ moles/litro

pH = 9, $(OH^-) = 10^{-5}$:
Disuelto $Zn(OH)_2 = 10^{-7} + 10^{-8} + 10^{-6} + 10^{-8} + 10^{-12} \approx 10^{-6}$ moles/litro

pH = 5, $(OH^-) = 10^{-9}$:
Disuelto $Zn(OH)_2 = 10 + 10^{-4} + 10^{-6} + 10^{-12} + 10^{-20} \approx 10$ moles/litro

Así, a bajo pH correspondiente a una solución ácida, la solubilidad es alta. Al aumentar el pH esta solubilidad disminuye hasta un valor relativamente bajo, pero, cuando la solución se hace fuertemente básica (pH = 13), la solubilidad aumenta nuevamente. El comportamiento del hidróxido de cinc como una función del pH nos proporciona un ejemplo típico de comportamiento anfótero.

EFECTO DEL pH SOBRE LA SOLUBILIDAD

Consideraciones generales. En la solubilidad de sales muy poco solubles el anión proveniente de un ácido débil representa una de las aplicaciones más importantes de los principios del equilibrio complejo. El equilibrio de solubilidad para el sulfuro MS involucra la ecuación

$$MS \leftrightharpoons M^{+2} + S^{-2}$$

Sin embargo, como el H_2S es un ácido débil, tenemos que considerar también las ecuaciones que gobiernen el equilibrio en soluciones acuosas entre el S^{-2}, HS^- y el H_2S; es decir,

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-, \qquad \frac{(HS^-)(H^+)}{(H_2S)} = 1.1 \times 10^{-7}$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{-2}, \qquad \frac{(S^{-2})(H^+)}{(HS^-)} = 1.0 \times 10^{-14}$$

Hay dos tipos de problemas a los que nos enfrentamos con frecuencia. El primero trata de los cálculos del pH necesario para disolver totalmente la sal MS en una solución saturada con H_2S gaseoso. Para el propósito de tales cálculos, primero multiplicamos las dos expresiones de equilibrio entre sí, para obtener

$$\frac{(H^+)^2(S^{-2})}{(H_2S)} = 1.1 \times 10^{-21} \approx 1.0 \times 10^{-21}$$

Partiendo de esto, se deduce que, si conocemos el (H^+) y el (H_2S), podemos calcular (S^{-2}), y si conocemos (S^{-2}), podemos determinar si la sal MS se disolverá. El segundo tipo de problema incluye el cálculo de la solubilidad de MS en una solución amortiguadora que no contiene H_2S.

Problema de ejemplo 9: Una solución que contiene ion cinc y ion manganeso en una concentración 0.010 molar se satura con H_2S (una solución saturada de H_2S es 0.1 molar). Si el K_{ps} del sulfuro de cinc es $\sim 1.0 \times 10^{-22}$ y el K_{ps} del sulfuro manganoso es 5.6×10^{-16}, ¿cuál es el pH en el que justamente el sulfuro manganoso formará un precipitado? Bajo estas condiciones, ¿cuál será la concentración del ion cinc que permanece en solución?

Supongamos que al empezar el $(S^{-2}) = 0$ de modo que no se tiene presente sulfuro manganoso sólido. A medida que aumentamos gradualmente la concentración del ion sulfuro, eventualmente llegamos al punto en el que el sulfuro manganoso se precipita. Es *precisamente* en este punto donde tenemos un equilibrio del tipo

$$MnS \rightleftarrows Mn^{+2} + S^{-2}$$

y

$$(Mn^{+2})(S^{-2}) = 5.6 \times 10^{-16}$$

Así que la concentración mínima del ion S^{-2} para iniciar la precipitación es aquélla en la que se satisface K_{ps} con $(Mn^{+2}) = 0.010$. Por lo tanto, escribimos

$$(Mn^{+2})(S^{-2}) = 5.6 \times 10^{-16} = (0.010)(S^{-2}).$$

A partir de esto, encontramos que la concentración mínima de ion sulfuro debe ser

$$(S^{-2}) = \frac{5.6 \times 10^{-16}}{0.010} = 5.6 \times 10^{-14}$$

Si sustituimos los valores requeridos de (S^{-2}), H_2S y la concentración de H_2S en la expresión de equilibrio, encontramos

$$\frac{(H^+)^2(S^{-2})}{(H_2S)} = \frac{(H^+)^2(5.6 \times 10^{-14})}{(0.10)} = 1.1 \times 10^{-21}$$

ó

$$(H^+)^2\, 5.6 \times 10^{-13} = 1.1 \times 10^{-21}$$

y

$$(H^+) = 4.5 \times 10^{-5} \quad \text{ó} \quad pH = 4.4$$

También debemos calcular la concentración del Zn^{+2} remanente en la solución; ésta es 2×10^{-9} cuando la $(S^{-2}) = 5.6 \times 10^{-14}$. Así, mediante el ajuste apropiado de la concentración del ion hidrógeno en la solución, podemos precipitar efectivamente todo el cinc desde esta solución, sin precipitar nada del ion manganoso.

Problema de ejemplo 10: ¿Cuál es la solubilidad del sulfuro manganoso en una solución amortiguada a un pH de 7? El amortiguador no contiene iones sulfuro. En este caso, como la solución está *amortiguada* a un pH de 7, la concentración de ion hidrógeno siempre será 10^{-7}. Más aún, como inicialmente no hay iones sulfuro en esta solución, podemos escribir

	MnS	$\rightleftarrows$	Mn^{+2}	+	S^{-2}
(*a*)	*s*		0		0
(*b*)	$s - x$		x		x
(*c*)	$s - x$		x		y

En este resumen, *(a)* corresponde a las condiciones iniciales; *(b)* corresponde a la situación que se tendría si no hubiera reacción del ion sulfuro con el ion hidrógeno, y *(c)* resume lo que realmente pasaría si estuvieran presentes iones hidrógeno y si algo del sulfuro producido a partir del MnS formara HS^- y S^{-2}. En este caso particular, para cada molécula de H_2S o iones HS^- o S^{-2} que aparecen, debemos formar un ion manganoso. Por esto, podemos escribir

$$x = (S^{-2}) + (HS^-) + (H_2S)$$

Se establece el siguiente equilibrio para estos iones

$$\frac{(H^+)(HS^-)}{(H_2S)} = 1.1 \times 10^{-7}$$

y

$$\frac{(H^+)\,(S^{-2})}{(HS^-)} = 1.0 \times 10^{-14}$$

Como la concentración del ion hidrógeno es 10^{-7}, encontramos, después de sustituir,

$$(HS^-) = 1.1(H_2S)$$
$$10^{+7}(S^{-2}) = (HS^-)$$

Ahora la relación entre x y la concentración del sulfuro, bisulfuro, y H_2S en la solución se convierte en

$$x = y + 10^7 y + 0.9 \times 10^7 y$$

ó

$$x = 1.9 \times 10^7 y$$

A pesar de la complejidad, la expresión de K_{ps} todavía se conserva; esto es,

$$(Mn^{+2})\,(S^{-2}) = 5.6 \times 10^{-16} = (x)\,(y)$$

Si sustituimos los valores de la concentración del ion sulfuro, y en términos de x, obtenemos

$$\frac{x^2}{1.9 \times 10^7} = 5.6 \times 10^{-16} \quad \text{ó} \quad x = 10.3 \times 10^{-5}$$

Obsérvese que la cantidad que se disuelve en esta solución neutra amortiguada es aproximadamente 5 000 veces la cantidad que se disolvería si no hubiera reacción del ion sulfuro con el ion hidrógeno.

Aplicaciones en análisis cualitativo. El análisis cualitativo es esa área de la química analítica que une la identificación de los iones presentes en una solución acuosa o una sólida. En dichos estudios, nos enfrentamos con el problema de probar la presencia o ausencia de varios (por lo general alrededor de treinta) cationes. Como muchos de éstos son similares, es difícil obtener una prueba específica sólo para uno; por lo tanto, la mezcla desconocida se separa primero en cinco o seis grupos, cada uno de los cuales puede contener media docena de cationes. Se efectúan otras separaciones con cada grupo, hasta hacer posible una prueba única para cada uno de los iones que pudieran estar presentes. Así, uno de los problemas del análisis cualitativo es proporcionar las bases para esta separación en grupos.

TABLA 1. Productos de solubilidad de sulfuros

	Compuesto	K_{ps}
Grupo I	Ag_2S	1.0×10^{-51}
	Hg_2S	1.0×10^{-45}
	PbS	1.0×10^{-29}
Grupo II	CuS	4×10^{-38}
	HgS	3×10^{-53}
	SnS	8×10^{-29}
	SnS_2	—
	PbS	1.0×10^{-29}
	Sb_2S_3	10^{-80}
	Bi_2S_3	1.6×10^{-72}
Grupo III	ZnS	$\sim 10^{-22}$
	Cr_2S_3	—
	MnS	5.6×10^{-16}
	FeS	1.0×10^{-19}
	Fe_2S_3	10^{-44}
	CoS	$7 \times 10^{-23}(1.9 \times 10^{-27})^a$
	NiS	$3 \times 10^{-21}(1.9 \times 10^{-27})^a$

[a] Existen dos formas.

En algunos casos, es posible efectuar la separación del grupo con base en la clase de solubilidad. Por ejemplo, los cationes del grupo I, que incluye iones plata, mercurio y plomo, se separan de los otros, porque forman cloruros insolubles. Pero los cationes encontrados en los grupos II y III caen en la misma clase de solubilidad, en cuanto a que todos forman cloruros solubles y sulfuros insolubles. Estos dos grupos se separan haciendo uso del efecto del pH sobre la solubilidad ideal.

En la tabla 1, se da una lista de los productos de solubilidad de los sulfuros de los iones que forman los grupos I, II y III. Para ilustrar concretamente lo que implica este amplio margen de valores de K_{ps} calcularemos la concentración mínima de ion sulfuro requerida para precipitar los iones de los grupos II y III, si están presentes en solución en una concentración de 0.01 moles por litro.

Consideremos la precipitación del sulfuro cúprico. En una solución en contacto con sulfuro cúprico sólido, tenemos el equilibrio

$$CuS \rightleftarrows Cu^{+2} + S^{-2}$$

y

$$(Cu^{+2})(S^{-2}) = 4 \times 10^{-38}$$

Si la solución del ion cúprico tiene una concentración 0.01 molar y aumentamos gradualmente la concentración del ion sulfuro, la relación del K_{ps} no se satisface hasta que precipita el sólido. Antes de la precipitación, el producto del ion cúprico y la concentración del ion sulfuro será menor que el K_{ps}; una vez que se forma el sólido, la cantidad de ion cúprico *agregado* por la cantidad de ion sulfuro *agregado*

debe ser *mayor* que el K_{ps}. (El proceso de formación de un precipitado reducirá ambas concentraciones de modo que sus productos satisfagan la expresión de K_{sp}.) Entonces, éste es el *criterio para la precipitación: el producto de solubilidad debe excederse*. Por lo tanto, la concentración mínima del ion sulfuro necesario para comenzar la precipitación de una solución con $(Cu^{+2}) = 0.01M$ es

$$(0.01)(S^{-2}) = 4 \times 10^{-38}$$
$$(S^{-2}) = 4 \times 10^{-36}$$

De una manera análoga, hemos calculado la concentración mínima de ion sulfuro requerido para precipitar los otros cationes. Los resultados se dan en la tabla 2.

En dicha tabla, hay también una columna de cifras, para la concentración máxima de iones hidrógeno, a la cual se ajusta el sólido en una solución saturada con H_2S. Estos valores se calcularon sobre la siguiente base: En una solución que contiene H_2S disuelto, debe cumplirse la siguiente expresión:

$$\frac{(H^+)^2(S^{-2})}{(H_2S)} = 1.1 \times 10^{-21}$$

En una solución acuosa que está en equilibrio con H_2S gaseoso a 1 atm, $(H_2S) = 0.1$; por lo tanto, podemos decir que, para una solución saturada de H_2S, se deben cumplir las siguientes relaciones:

$$(H^+)^2(S^{-2}) = 1.1 \times 10^{-22}$$
$$(H^+) = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-22}}{S^{-2}}}$$

Así, en una solución saturada de H_2S, la concentración de ion sulfuro está determinada por la concentración de ion hidrógeno, y ajustando ésta, podemos ajustar la del ion sulfuro hasta el valor deseado. Si usamos los valores para la concentración mínima de sulfuro indicado en la tabla 2, podemos calcular la concentración máxima de ion hidrógeno que proporcione suficiente ion sulfuro para que provoque la precipitación de cada caso. Los valores de (H^+) inferiores a los de la tabla 2 permiten la precipitación de los sulfuros correspondientes.

Los datos de la tabla 2 muestran cómo efectuamos una separación de los grupos II y III. Si saturamos una solución con H_2S *después* que se ha amortiguado la concentración de ion hidrógeno entre 0.13 y 2, sólo precipitan como sulfuros los cationes del grupo II. El precipitado sólido se puede separar del resto de la solución por filtración o centrifugación. Entonces se puede hacer la separación individual de los sulfuros del grupo II y efectuar un análisis específico de los iones individuales. El grupo III de cationes en solución se puede separar de aquellos cationes que no forman sulfuros insolubles haciendo una solución menos ácida. Bajo estas condiciones, todos los sulfuros dados en la tabla 2 como grupo III precipitan (además, precipitan los hidróxidos de los iones cromo y aluminio también incluidos

TABLA 2. Solubilidad de sulfuros

Sólido		Mín. (S^{-2})	Máx. (H^+)	pH
HgS	Grupo II	3×10^{-51}	2×10^{14}	−14.3
CuS		4×10^{-36}	5×10^{6}	−6.7
PbS		1.0×10^{-27}	3×10^{2}	−2.5
SnS		8×10^{-27}	1×10^{2}	−2.0
Sb_2S_3		$\sim 10^{-25}$	3×10	−1.5
Bi_2S_3		2.5×10^{-23}	2	−0.3
CoS	Grupo III	7×10^{-21}	0.13	0.9
NiS		3×10^{-19}	2×10^{-2}	1.7
ZnS		10^{-18}	1×10^{-2}	2.0
FeS		10^{-17}	3×10^{-3}	2.5
MnS		5.6×10^{-14}	4×10^{-5}	4.4

en el grupo III). Posteriormente, este precipitado se puede redisolver y separar aún más, para analizar los cationes individuales.

En la tabla 1 se ve claramente que iones tales como Ag^+ y Hg_2^{+2} precipitarán con los iones del grupo II si están presentes. Por esta razón, se trata primero con HCl la solución de componentes desconocidos para precipitar y eliminar los cationes del grupo I. El análisis posterior se ha planeado bajo la suposición de que estos cationes han sido separados, ya que, si están presentes, pueden interferir. Por lo tanto, al hacer ensayos con una solución desconocida, es esencial proceder en el orden indicado.

PROBLEMAS

Los datos de constantes de ionización ácida y básica se encuentran en las tablas 4 (pág. 416) y tabla 5 (pág. 418).

1. Calcule el pH del H_2SO_4 0.2*M*.

2. El producto de solubilidad del $AgNO_2$ es 6×10^{-4}. Calcule la solubilidad en moles por litro del $AgNO_2$ en agua destilada y en $NaNO_2$ 0.01*M*.

3. Calcule el pH del HClAc 0.01*M*.

4. Calcúlense el (Ag^+) y (Hg_2^{+2}) cuando se añade 1 mol de $AgNO_3$ $Hg_2(NO_3)_2$ a un litro de solución que contiene 3 moles de NaCl. K_{ps} AgCl $= 1.6 \times 10^{-10}$; K_{ps} $Hg_2Cl_2 = 2 \times 10^{-18}$.
Resp. (Ag^+) $= 1.3 \times 10^{-5}$ moles/litro; (Hg_2^{+2}) $= 1.2 \times 10^{-8}$ moles/litro.

5. Si se añade 1 mol de $AgNO_3$ a una solución que contiene 1 mol de acetato de sodio y 1 mol de nitrito de sodio, dadas

$$K_{ps}\ AgNO_2 = 6 \times 10^{-4}$$
$$K_{ps}\ AgAc = 2 \times 10^{-3}$$

calcule la composición del precipitado.

6. Calcule el pH de HCN $10^{-3}M$.

7. Calcule el pH de NH_2OH $10^{-3}M$. (K_{abse} $NH_2OH = 1.0 \times 10^{-8}$.)

★ **8.** Calcule el pH de las siguientes soluciones:

(a) NH_2CN 0.1*M* *Resp.* pH = 7.7. *(b)* NH_4Ac 0.2*M*
(c) N_2H_5Ac 0.2*M* *(d)* $NH_4(ClAc)$ 0.1*M*

9. Calcúlese la concentración de NH_2OH y HCN en el problema 8*a*.
Resp. $(NH_2OH) = (HCN) = 0.098$ moles/litro.

10. Indíquese si las siguientes soluciones son ácidas, básicas o neutras:

(a) NaAc
(b) NH_4Ac
(c) NH_2Ac
(d) $NaHSO_4$
(e) $NH_4(HSO_4)$
(f) NH_4ClAc
(g) $(N_2H_5)_2CO_3$
(h) $(NH_4)(HS)$
(i) $CaCO_3$
(j) $Li(NO_3)$

11. Calcúlese el pH de las siguientes soluciones:

(a) H_2CO_3 1*M*
(b) H_2SO_3 2*M* $K_I = 17 \times 10^{2-}$, $K_{II} = 6.0 \times 10^{-8}$

12. El ácido fumárico es un ácido diprótico de fórmula $H_2(C_4H_2O_4)$. Las constantes de ionización son $K_I = 0.9 \times 10^{-4}$ y $K_{II} = 4 \times 10^{-5}$. Calcúlese el pH de una solución 1 mol de ácido fumárico.

***13.** Calcule el pH del NaH_2PO_4 1*M*. *Resp.* pH = 4.67

***14.** Calcule el pH de NH_4HCO_3 1*M*.

15. Cacule todas las especies presentes en 1 litro de solución que contiene 0.2 moles de nitrato cúprico y 1.8 moles de cloruro de potasio.

16. Calcule la cantidad de $Zn(OH)_2(s)$ que se disuelve en soluciones amortiguadas a pH 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 15.

17. Calcúlese la concentración de Zn^{+2} y $Xn(OH)_4^{-2}$ para cada pH del problema 16.

18. Calcule la solubilidad del AgAc ($K_{ps} = 2 \times 10^{-3}$) en una solución amortiguada a un pH de *(a)* 3, *(b)* 5 y *(c)* 9. *Resp. (a)* 0.34 moles/litro.

19. El K_{sp} del $CaCO_3$ es 5×10^{-9}. Calcule la solubilidad del $CaCO_3$ en una solución amortiguada a un pH de *(a)* 11, *(b)* 6, *(c)* 3. *Resp. (a)* 7.7×10^{-5} moles/litro.

20. Una solución de $AgNO_3$ es 0.01 molar. Se le añade HCl hasta que la concentración de ion cloruro es 0.1 molar. Luego, la solución se filtra y la solución remanente es amortiguada a un pH de 0 y saturada con H_2S. ¿Cuántos miligramos de Ag_2S precipitan de 100 ml de solución?

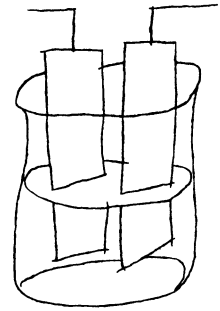
$$K_{ps}\ AgCl = 1.6 \times 10^{-10}$$
$$K_{ps}\ Ag_2S = 1.0 \times 10^{-51}$$

21. El producto de solubilidad del $Fe(OH)_2$ es 1.64×10^{-14} y el producto de solubilidad del FeS es 1.0×10^{-19}. Una solución que contiene $Fe(NO_3)_2$ 0.01*M* se amortigua hasta un pH de 5 y luego se satura con H_2S. ¿Cuál es la composición del sólido formado?

*** 22.** Calcúlese la solubilidad del MnS en: *(a)* una solución saturada con H_2S amortiguada a un pH 5; *(b)* una solución amortiguada a un pH de 8; *(c)* agua pura sin amortiguar.

16

Electroquímica



En los capítulos anteriores de este libro se mencionaron muchas veces las propiedades de los iones. Estas partículas atómicas o moleculares de carga positiva o negativa se encuentran en los tres estados de la materia. Son las partículas estructurales con las que se forman las redes cristalinas iónicas como la del cloruro de sodio; y desempeñan la función principal en la conductividad electrolítica de las disoluciones iónicas, como en el caso del cloruro de sodio en agua.

Al tratar en el capítulo 10 sobre la conductividad electrolítica, se explicó de una manera cualitativa cómo los iones en disolución transportan una corriente eléctrica. En este capítulo, se examinará de una manera cuantitativa cómo este proceso electrolítico convierte los iones en átomos neutros y efectúa otros cambios químicos; también se considerará el proceso opuesto, es decir, cambios químicos que producen corrientes eléctricas, como en el caso de una batería. Se estudiarán las diferentes propiedades asociadas con estos procesos, tal como la fuerza electromotriz; y se verá que los cambios electroquímicos están gobernados por los mismos factores termodinámicos que se han observado anteriormente: *energía* y *probabilidad*.

ELECTROLISIS

El circuito. Como un primer ejemplo de electrólisis considérese lo que sucede cuando pasa una corriente eléctrica a través de un vaso o "pila" lleno de cloruro de sodio fundido, en un arreglo similar al que se muestra en la fig. 1*a*. Los aparatos están marcados de acuerdo con las convenciones estándar de la ingeniería eléctrica. Se muestra primero una *dínamo*, la cual, mediante rotación, proporciona la *fuerza* que mueve la corriente eléctrica a través de los diferentes medios. La unidad de medida de esta fuerza electromotriz es el *voltio*, la fuerza que producirá una corriente de un *amperio* a través de la unidad de resistencia de un ohmio. En la fig. 1*a*. La corriente emerge del polo positivo de la dínamo y pasa a lo largo del alambre, fluyendo en seguida a lo largo de un instrumento llamado amperímetro; éste está diseñado para medir la cantidad de electricidad que pasa por segundo a lo largo del alambre. La unidad cuantitativa estándar de electricidad

es el culombio; tal como por una tubería de agua puede pasar un metro cúbico de agua por segundo, por un alambre puede pasar un culombio de electricidad por segundo; bajo estas condiciones decimos que la *corriente* de electricidad es *1 amperio,* y la aguja del amperímetro indicará la lectura de 1 en la escala de los amperios. Después, la corriente eléctrica deja el amperímetro y entra en la celda a través del *electrodo* izquierdo, éste consiste en una barra metálica sumergida en el cloruro de sodio fundido, mostrado como un líquido en el interior de la celda.

Al electrodo de la izquierda se le conoce como ánodo, porque éste es el lugar por el que pasa la corriente hacia el interior de la celda, continuando a lo largo de la misma, conducida por los iones, saliendo a través de la barra metálica derecha o electrodo, conocido con el nombre de *cátodo (cat-* es un prefijo griego que significa fuera; el prefijo *an-* significa *dentro).*

Antes de que fueran descubiertos los electrones, se decidió designar las diferentes partes del circuito como se muestra aquí. La dirección escogida de la corriente fue desafortunada, ahora se sabe que los electrones realmente se mueven en la dirección opuesta a la considerada. Como estamos interesados en la forma que se mueven los electrones dentro y fuera de los iones y átomos, mostraremos en lo sucesivo el movimiento de los mismos en nuestros diagramas.

La semejanza entre los electrones que fluyen a lo largo de un alambre y el agua que se desliza por un tubo, es muy grande. Es característico de los metales que los electrones externos de sus átomos estén débilmente retenidos. Cuando un campo de fuerza eléctrica empuja a los electrones hacia el extremo de un alambre, éstos, a su vez, empujan a los electrones vecinos, y el empuje es comunicado a lo largo del alambre. Por lo tanto, si bombeamos cuatro electrones en un extremo del alambre, cuatro de ellos son expulsados al otro extremo; del mismo modo, si bombeáramos cuatro litros de agua en una manguera de jardín, serían expulsados cuatro litros en el otro extremo. Los electrones se comportan como un flúido que corre a lo largo del circuito.

Siguiendo esta analogía, consideramos la dínamo como una bomba de electrones; el campo eléctrico de fuerza que hace que los electrones se muevan se asemeja a la presión que se origina en una bomba real que fuerza al agua a lo largo del tubo. En estos términos hemos representado la celda electrolítica en la fig. 1*b*. Los electrones son conducidos a lo largo del alambre y hacia la disolución al cátodo mediante la "presión" eléctrica originada en la dínamo.

Reacciones en los electrodos. ¿Qué es lo que les sucede a los electrones cuando llegan a la superficie del cátodo? Esta superficie está en contacto con cloruro de sodio fundido, un líquido formado por una mezcla de iones sodio con cargas positivas y iones cloro con cargas negativas. Aunque este estado iónico del NaCl normalmente es el más estable tanto en estado cristalino como en disolución, la estabilidad se pierde cuando se ponen en contacto los iones sodio con la superficie del cátodo metálico en donde los electrones se encuentran bajo presión. Aquí, las condiciones de energía son suficientemente diferentes para que estos electrones

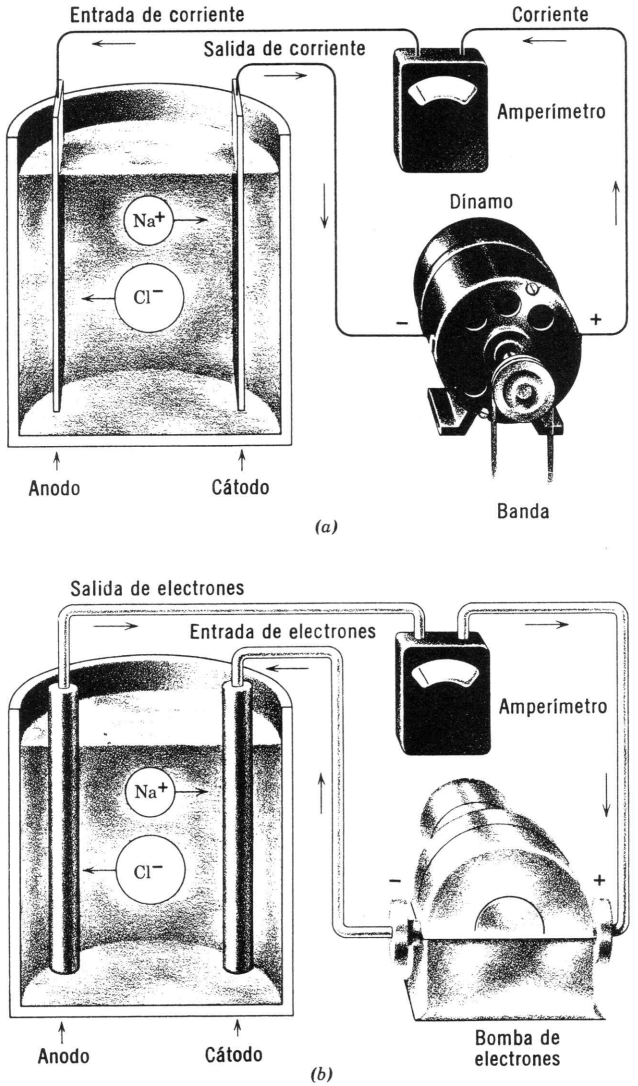


Fig. 1. Electrólisis de cloruro de sodio fundido que muestra *(a)* el movimiento de la corriente eléctrica; *(b)* el movimiento de los electrones.

de la "corriente" salgan y ocupen el lugar disponible en la capa exterior *s* del Na, de modo que el ion vuelve a ser un átomo de sodio neutro. Este proceso puede representarse por la reacción química

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na(\text{metal})$$

en el que reconocemos que los átomos de sodio se combinan para formar un metal.

La dínamo, que actúa como una bomba de electrones, no solamente produce una presión sobre un lado, forzando los electrones a salir del cátodo, sino que al mismo tiempo "succiona" los electrones en el otro alambre, así es que una fuerza también atrae electrones hacia el interior del metal en el ánodo. En la superficie del ánodo hay iones cloro, cada uno de los cuales tiene un electrón extra en la capa exterior, sostenido allí por la tendencia a formar la capa estable de ocho electrones. Sin embargo, cuando la succión en la superficie metálica es suficientemente grande, este electrón extra puede ser atraído hacia el interior de la superficie metálica, dejando un átomo de cloro neutro. Esta acción también puede expresarse como una ecuación química:

$$Cl^- \rightarrow e^- + \tfrac{1}{2}Cl_2(g)$$

en la que observamos que los átomos de cloro se combinan para formar moléculas de un gas diatómico.

Si estas tres ecuaciones se suman y los símbolos para los electrones que aparecen en ambos lados se cancelan, la ecuación restante expresa la acción total de esta electrólisis:

$$2Na^+ + 2Cl^- \rightarrow 2Na(s) + Cl_2(g)$$

Cuando se completa el circuito de los electrones proporcionados por el cátodo para formar sodio metálico y los electrones cedidos en el ánodo son el resultado de la formación de cloro gaseoso, puede funcionar la dínamo, bombeando electrones hacia el interior del cátodo y empujando continuamente electrones fuera del ánodo hasta que todo el NaCl original se convierte en Na metálico y Cl_2 gaseoso.

Electrólisis en disoluciones acuosas. A continuación considérese lo que ocurre cuando se llena una pila con una disolución acuosa de cloruro de sodio, con iones sodio y cloro presentes en el disolvente (fig. 2). Debido a que las moléculas del H_2O y las pequeñas, pero significantes cantidades de sus productos de disociación, el H^+ y OH^-, las reacciones que tienen lugar durante la electrólisis son más complicadas. Si un H^+ recibe un electrón,† esto provoca la formación de un átomo neutro de hidrógeno, H, de acuerdo con la reacción

$$H^+ + e^- \rightarrow H$$

Tan pronto como se encuentran dos átomos de hidrógeno, se produce una molécula del mismo, de acuerdo con la ecuación

$$H + H \rightarrow H_2$$

† La reacción en que el Na^+ recibe un electrón para formar sodio metálico no sucede. Aún si así ocurriera, un análisis breve mostraría que la reacción total sería la misma ya que el sodio reacciona con el agua como sigue:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2Na^+ + 2OH^-$$

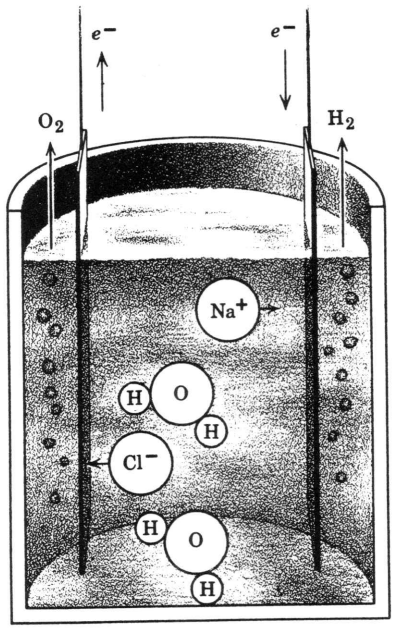


Fig. 2. Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio.

Originalmente, la solución contenía un número igual de iones H^+ y OH^-; cuando ocurre esta reacción, el número de iones H^+ se hace menor que el número de iones OH^- y la solución en la vecindad del cátodo se hace básica. Así, el resultado neto de la electrólisis en el cátodo es:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$$

La reacción en el ánodo se complica por el hecho de que los iones cloruro son similares en sus propiedades a los iones oxhidrilo formados por la disociación del agua. Por lo tanto, podemos esperar lógicamente que ocurran una o ambas de las siguientes reacciones:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$
$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$$

De hecho, éstas ocurren durante la electrólisis del NaCl acuoso. La reacción predominante es controlada totalmente por las concentraciones relativas de los iones cloro y iones oxhidrilo. En disoluciones concentradas de cloruro de sodio (en las cuales la contración de ion oxhidrilo es 10^{-7}), el producto del ánodo será principalmente cloro, pero en disoluciones diluidas de sal (en las cuales la concentración del ion oxhidrilo *todavía* es 10^{-7}), el producto principal será oxígeno. Este resul-

tado es una consecuencia del hecho de que las posibilidades relativas de las reacciones descritas anteriormente se controlan en gran parte por las concentraciones relativas.

La reacción total de una disolución diluida de sal es la siguiente

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

Esta reacción sucede durante la electrólisis de gran número de disoluciones que contienen electrólitos fuertes. En estas electrólisis, la sal aumenta la conductividad de la disolución de tal manera que la corriente es elevada y ocurre una electrólisis rápida. Esta sal que se agrega es una necesidad práctica. Si fuera electrolizada el agua pura, la conductividad del líquido que contiene OH^- y H^+ a una concentración de 10^{-7} moles/litro sería muy baja y consecuentemente el suministro de electrones, es decir, la corriente que entra al cátodo, sería limitada a un valor bajo. Por consiguiente, en agua pura, la electrólisis es tan lenta que, prácticamente, no se puede apreciar.

Ley de Faraday. El primer concepto claro acerca de la naturaleza del proceso electrolítico proviene del trabajo de Michael Faraday, distinguido científico británico, quien realizó un estudio acerca de estas reacciones hace cien años. Indicando que, cuando 1 mol de átomos de sodio (6.02×10^{23}) es producido por electrólisis, el mismo número de electrones deben fluir de la dínamo hacia el electrodo, porque cada Na^+ necesita un electrón para formar un Na neutro. ¿A cuánta electricidad corresponde esto? La unidad común de electricidad es el *culombio* y se definió como la cantidad de electricidad que para cuando fluye 1 amperio durante un segundo a lo largo del alambre. En estas unidades, el número de electrones necesarios para cambiar 1 mol de iones simples en átomos neutros es de 96,489 culombios. Este número es conocido como la constante de Faraday. Recuérdese que esta cantidad de electricidad es siempre el equivalente del número de Avogadro (6.02×10^{23}) de electrones, lo mismo que el número de átomos presentes en 1 mol. Esta equivalencia de cantidad de electricidad a cantidad de cambio químico se conoce como ley de Faraday.

PILAS DE FUERZA ELECTROMOTRIZ

La pila de Daniell. Considérese una caja de vidrio dividida en dos partes por una placa porosa, como se muestra en la fig. 3. Esta placa permite que los iones y pequeñas cantidades de agua pasen a través de ella muy lentamente desde un lado hacia el otro, pero impide que se efectúe una mezcla considerable de la disolución de un lado con la del otro lado. En el lado izquierdo de la placa, se encuentra una disolución molal de sulfato de cinc, $ZnSO_4$; éste es un electrólito fuerte, así es que en la disolución hay iones cinc, Zn^{+2}, y iones sulfato, SO_4^{-2}. En el lado derecho, se encuentra una disolución, 1 molal de sulfato cúprico, el cual también

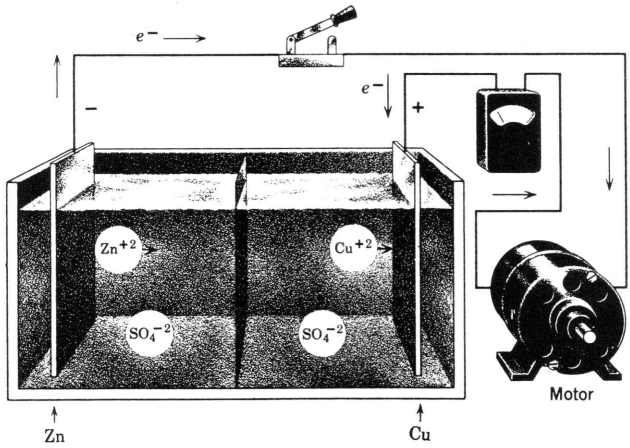


Fig. 3. Pila de Daniell.

es un electrólito fuerte de manera que habrá iones, Cu^{+2} y iones sulfato, SO_4^{-2}. Se sumerge una barra de cinc en la disolución del lado izquierdo y una barra de cobre en la disolución del lado derecho. Este aparato se conoce como batería o pila de Daniell.† Los electrodos están conectados con alambres, y se inserta en la mitad del circuito un interruptor, un motor eléctrico pequeño, y un amperímetro que mostrará la cantidad de corriente que pasa a través del alambre. Cuando se cierra el interruptor, el motor funciona y fluye de derecha a izquierda una corriente eléctrica a lo largo del alambre. Esta es una situación sorprendentemente diferente de la celda que contiene iones sodio y iones cloro. En este caso, si se conectara un motor con alambres al ánodo y al cátodo, no sucedería nada; no habría presión eléctrica entre los dos electrodos de la celda para hacer fluir la corriente eléctrica, y un voltímetro (un medidor de presión eléctrica) conectado a los electrodos daría una lectura de cero. Pero, con la celda cobre-cinc, *hay* presión eléctrica, un voltaje entre los electrodos; cuando se cierra el circuito, los electrones se fuerzan a fluir a lo largo del alambre y hacen funcionar el motor.

¿De dónde proviene la energía? Mediante la primera ley de la termodinámica sabemos que no se puede crear energía por medios mágicos. Examinando la superficie de los electrodos se vé cómo los iones de la disolución al chocar contra ellos pueden producir esta energía.

En primer lugar, como los electrones tienen una carga negativa, el signo del potencial muestra que están fluyendo de izquierda a derecha, hacia afuera del electrodo de cinc y hacia adentro del electrodo de cobre. El electrodo de cinc no puede proveer electrones sino hasta que se forme en la disolución Zn^{+2}; por lo tanto, en la superficie del electrodo se está efectuando una reacción. Hay átomos de Zn

† Dicha pila se conoce algunas veces como *batería* en el lenguaje familiar, pero hablando en forma estricta, una batería es una colección de pilas de fuerza electromotriz.

en contacto con la solución. Estos átomos pierden dos electrones del metal del electrodo y pasan a la disolución como iones cinc:

$$Zn \rightarrow \underset{\text{al metal}}{2e^-} + \underset{\text{a la disolución}}{Zn^{+2}}$$

Al estar pasando al cátodo metálico, estos electrones fuerzan a salir a otros electrones del extremo del cátodo a lo largo del alambre conectado con él. Este es el primer paso para generar una corriente. Aunque el cinc es un metal, no es fácil producir iones Zn^{+2}; se requiere cerca de 600 kcal para producir iones de cinc gaseoso a partir de átomos de cinc gaseoso. Esta reacción se hace posible cuando el Zn metálico está en contacto con disolución, porque las moléculas de agua reaccionan con él e *hidratan* los iones de cinc, y, por tanto, se produce la mayor parte de la energía requerida para ionizar al cinc. Este proceso se representa esquemáticamente en la fig. 4. Las moléculas dipolares de agua son atraídas por la carga +. Los iones pueden moverse hacia afuera en la disolución como gas que se está escapando en un vacío, y esto da un factor de probabilidad favorable. El resultado es que la reacción tiende a efectuarse en la superficie. De este modo los átomos de cinc se desprenden por sí mismos del metal, liberando electrones y yéndose en la disolución como iones cinc Zn^{+2} y los electrones liberados se fuerzan del electrodo a lo largo del alambre.

Mientras tanto, ¿qué es lo que sucede en el electrodo de cobre del lado derecho de la pila? En este caso la situación es muy semejante en forma cualitativa. Los átomos de cobre *podrían* ceder sus electrones exteriores y formar iones:

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$$

Pero resulta que la tendencia para formar iones Zn es considerablemente mayor que la tendencia para formar iones Cu bajo las condiciones especificadas en este ejemplo; en este capítulo mostraremos posteriormente cómo conocemos cuantitativamente esto. El resultado total es que los electrones son expulsados del electrodo de cobre e introducidos en los iones de cobre que chocan con la superficie del electrodo, resultando que la reacción de superficie ocurre como se muestra en seguida; la dirección de la reacción es inversa a la anterior:

Fig. 4. Zn rodeado por moléculas de agua polarizadas (esquema en dos dimensiones).

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

De este modo los iones aceptan electrones, se convierten en átomos neutros de cobre y se pegan al electrodo; esto se llama *depósito* de cobre sobre el electrodo.

Con otros pares de metales se obtienen resultados

diferentes. Si se sustituyen la Ag y el $AgNO_3$ por el Zn y $ZnSO_4$; por consecuencia, la reacción $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$ se efectúa como se mostró y la reacción equivalente para iones plata se efectúa en la dirección inversa. Por lo tanto, la magnitud y el signo del empuje de electrones (voltaje) desarrollado por una batería es el resultado *total* de dos tendencias opuestas.

Si sumergiéramos una tira de cinc en un vaso que contuviera sulfato de cobre, la tira de cinc se disolvería y el cobre se depositaría; es decir, ocurriría lo siguiente:

$$Zn + Cu^{+2} \rightarrow Cu + Zn^{+2}$$

Esta reacción es la misma que la observada en una batería. En ésta, sin embargo, los dos reactivos; Zn y Cu^{+2}, están separados y conectados con un alambre, así es que solamente pasan los electrones entre ellos. A medida que es mayor la tendencia total para esta reacción, mayor será el empuje total sobre los electrones. Es esta propiedad de las celdas la que nos permite igualar los voltajes de las pilas a las funciones termodinámicas que determinan la tendencia para reaccionar.

La batería de plomo. Uno de los tipos más conocidos de baterías es la de plomo o acumulador, usado en los automóviles; ésta se representa esquemáticamente en la fig. 5. Las ecuaciones para el ánodo, el cátodo y la reacción completa de la pila son las siguientes:

Anodo:

$$Pb(s) + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^- + H^+$$

cátodo

$$PbO_2(s) + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$$

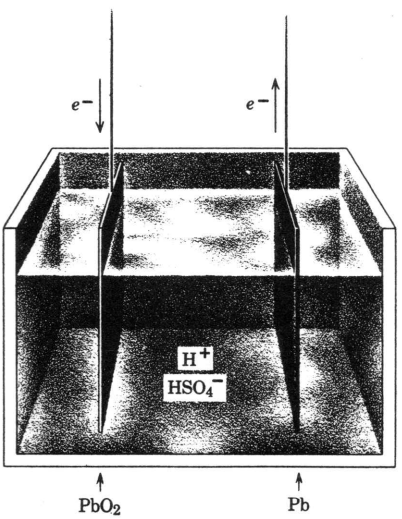


Fig. 5. Pila de plomo.

La reacción completa es:

$$Pb(s) + 2HSO_4^- + 2H^+ + PbO_2(s) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O$$

Cuando se descarga la batería al hacer funcionar un automóvil, la concentración de ácido sulfúrico disminuye y se forma sulfato de plomo. Al disminuir la concentración de ácido sulfúrico, la densidad de la disolución decrece, y consecuentemente es posible conocer el estado de la carga de una batería midiendo la densidad de la disolución. Si se conservan inactivas las baterías durante un tiempo prolongado, el sulfato de plomo sólido se acumula de una manera inconveniente; entonces se dice que las baterías están *sulfatadas*.

Cuando se cargan, estas reacciones se invierten y el sulfato de plomo se transforma otra vez en plomo y óxido de plomo.

La batería seca. Otra forma común de batería es la pila *seca*, que consiste en un recipiente de cinc que contiene una barra de grafito colocada en el centro y llena con una pasta húmeda de bióxido de manganeso, cloruro de cinc y cloruro de amonio. Esta pila se muestra en la fig. 6. La serie completa de reacciones que se efectúan en esta pila es muy complicada. Las ecuaciones básicas son:

Anodo:

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$$

Cátodo:

$$2MnO_2(s) + Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow ZnMn_2O_4(s)$$

Reacción completa:

$$Zn(s) + 2MnO_2(s) \rightarrow ZnMn_2O_4(s)$$

PILA TERMODINAMICA †

En el capítulo en que estudiamos la primera ley de la termodinámica había una ilustración fig. 1*d* (pág. 309) que mostraba una "caja negra" equipada con tres canales por los cuales podía fluir la energía hacia el interior o el exterior del sistema interno de la caja. El primer canal era el acostumbrado de calor; el segundo, el usual de trabajo; y el tercero un canal de trabajo eléctrico, un medio por el cual la energía, en forma de trabajo eléctrico, podía entrar o salir de la caja. Es este último tipo de canal el que ahora deseamos estudiar con más detalle, para ver cómo se aplican los principios de la termodinámica a las reacciones electroquímicas.

En nuestros estudios iniciales sobre las reacciones químicas, hemos visto que, bajo condiciones especificadas, una reacción sucede siempre que el cambio en

† En este tratado supondremos que todas las soluciones son ideales. Estrictamente esto muy pocas veces es cierto (ver pág. 273).

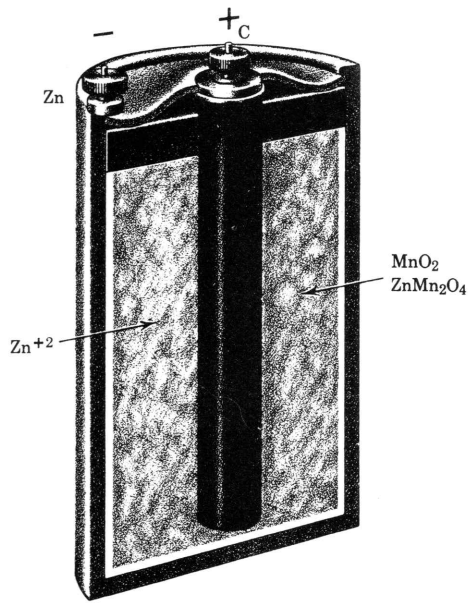


Fig. 6. Pila seca.

energía libre, ΔG, es negativo. ΔG es la diferencia entre el factor de energía, ΔH, y el factor de probabilidad, $T\Delta S$. Si el factor de probabilidad es mayor que el factor energía ocurre una reacción física, como, por ejemplo, la vaporización, haciendo que la tendencia de las moléculas a pasar al estado de vapor sea mayor que la de regresarlas al estado líquido. En la reacción entre hidrógeno gaseoso y oxígeno gaseoso, para formar agua líquida a temperatura ambiente, la energía de atracción que une los átomos de hidrógeno y oxígeno para formar agua, es mucho mayor que la probabilidad de repulsión para convertir a los átomos de agua en la forma de los elementos hidrógeno y oxígeno. De modo que la energía de atracción produce la tendencia explosiva a que el hidrógeno y el oxígeno formen agua.

Las reacciones electrolíticas cambian los iones a sustancias neutras y viceversa, también tienden a proceder en la dirección indicada por el balance relativo de la energía y factores de probabilidad. En el caso de la batería cinc-cobre, cuando la reacción se lleva a cabo como se indicó, los electrones son empujados a lo largo del alambre con presión considerable, debido a que el balance de energía y probabilidad implica un decrecimiento de la energía libre de todo el sistema; pero esta reacción es considerablemente más complicada que la evaporación del agua y necesita un análisis más detallado.

Considérese primero el factor de energía. Recuérdese el cambio de ésta cuando un gas se expansiona como se muestra en la fig. 7. Un mol de un gas ideal a 0°C (273°K) en un volumen de 22.4 litros tiene una presión de 1 atm. Si este gas se expansiona hasta un volumen de 44.8 litros, fluyendo calor en el gas de tal

manera que la presión se conserve constante, se realiza una cantidad de trabajo igual a $-\int P_e\,dV$. Si la expansión se lleva a cabo reversiblemente, esto es 1 atm multiplicada por el aumento en volumen de 22.4 litros, o sea 22.4 litros atm o 542 cal de trabajo.

Cuando entra un equivalente de faradio o un mol de electrón "gas" en un conductor metálico o alambre en contra de una presión eléctrica, se realiza exactamente la misma clase de trabajo. Normalmente la presión eléctrica se expresa en términos de voltios. Así es que, si entra un equivalente gramo de electrón "gas" en un alambre en contra de una "presión" de un voltio de electricidad, la cantidad de trabajo realizada y medida (en términos de calorías) es 23 061 cal. Para un gas ideal expansionándose:

$$-P\Delta V = -1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ litros} = -22.4 \text{ litros atm} = -542 \text{ cal}$$

Para un electrón "gas" expansionándose:

$$-p_e\Delta X = -1 \text{ voltio} \times 1 \text{ faradio} = -1 \text{ voltio-faradio} = -23\,061 \text{ cal}$$

Aquí, el símbolo p_e representa la "presión" eléctrica en voltios y ΔX representa la cantidad de electricidad que se mueve contra esta presión. Este simbolismo se emplea para destacar la similitud de las dos maneras de efectuar el trabajo. Sin embargo, para la mayoría de los propósitos se acostumbra expresar el trabajo eléctrico con una notación diferente, así:

$$W = -n\mathcal{F}\mathcal{E}$$

En donde $\mathcal{F}$ es un *faradio*, la cantidad de carga eléctrica (96 489 culombios absolutos) asociada con un mol de electrones; n el número de moles de electrones que se mueven mientras se está efectuando este trabajo, haciendo que $n\mathcal{F}$ sea la carga total que se mueve; $\mathcal{E}$ es el voltaje a través del cual se mueve la carga.

De este modo, cuando se lleva a cabo una reacción que incluye *tanto* un cambio de volumen en contra de la presión *como* la repulsión de electrones en contra del voltaje, designamos el trabajo total realizado mediante la siguiente expresión

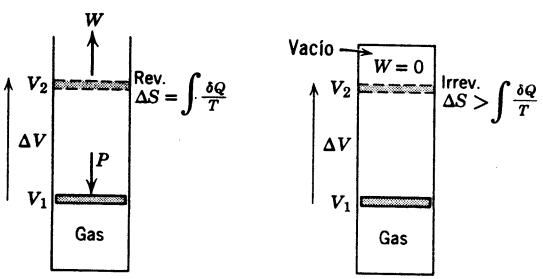


Fig. 7. Expansión reversible e irreversible de un gas ideal.

$$W = -(P\Delta V + p_e\Delta X)$$

El signo negativo muestra que la energía sale del sistema cuando ejecuta trabajo expansionándose.

Ahora, recordemos la relación entre el calor absorbido o cedido en una reacción química isotérmica y el cambio en entropia:

$$T\Delta S = Q + I$$

Donde Q es el calor absorbido en la reacción; I es la cantidad de irreversibilidad; el último término es, numéricamente, equivalente a las calorías sobrantes que habrían sido absorbidas si la reacción se hubiera efectuado en forma reversible.

La primera ley de la termodinámica puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\Delta E = Q + W$$

Sustituyendo los valores para los términos Q y W obtenidos en las relaciones anteriores,

$$\Delta E = T\Delta S - I - P\Delta V - p_e\Delta X$$

La energía libre se define como:

$$G = H - TS = E + PV - TS$$

En esta descripción, se considera que las reacciones se efectúan a presión y temperatura constantes. Por lo tanto

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S$$

Sustituyendo el valor de ΔE de acuerdo con la primera ley en (donde Q y W están expresados en la forma desarrollada de $T\Delta S$, I, $P\Delta V$ y $n\mathcal{F}\mathcal{E}$), encontramos que los términos $P\Delta V$ y $T\Delta S$ se pueden cancelar y obtenemos

$$\Delta G = -I - n\mathcal{F}\mathcal{E}$$

Supóngase primero que la pila está conectada de tal manera que fuerza una corriente por el alambre y a través del motor, haciéndolo funcionar; ahora obliguemos al motor a que *retroceda*, haciéndolo girar en dirección inversa mediante una manivela. Un motor así invertido puede actuar como una dínamo, y ejerce una contrapresión o potencial en contra del flujo de la corriente. Giremos el motor-dínamo a una velocidad tal que la corriente sea *escasamente* capaz de fluir. Esta es una situación exactamente igual a la expansión de un gas a 1 atm bajo la presión de un pistón mantenido casi a 1 atm, de tal manera que los gases se mueven muy lentamente desde un volumen pequeño a un volumen grande, expansio-

nándose *reversiblemente*. Es decir, la reacción de la pila ahora ocurre *reversiblemente*. Bajo estas condiciones, no hay irreversibilidad y el término I es igual a cero. Así es que la expresión para el cambio en la energía libre es igual al valor negativo del voltaje multiplicado por la cantidad de electricidad que pasa. Si mantenemos el contravoltaje constante y se permite que pasen precisamente a lo largo del alambre n moles o un equivalente Faradio † de electrones, entonces

$$\Delta G = -n\mathcal{F}\mathcal{E}$$

En la pila de Daniell Zn-Cu cuando se produce 1 mol de iones cinc, deben fluir 2 moles de electrones hacia afuera del electrodo, debido a que el ion Zn^{+2} tiene carga doble; lo mismo sucede en el sentido inverso para el ion cobre.

El voltaje ejercido por la pila a 298°K bajo condiciones reversibles es 1.100 voltios cuando $(Zn^{+2}) = 1.0$. Si balanceamos la presión de electrones producidos por la pila con una contrapresión y dejamos que 1 mol de cinc cambie reversiblemente a iones cinc mientras que 1 mol de iones cobre se deposita como cobre, los valores numéricos son:

$$-2.200 \text{ voltios faradio} = -(1.100 \text{ voltios})\,(2 \text{ cargas})\,(1 \text{ faradio})$$

Esto puede convertirse en kilocalorías, como se muestra en seguida, dado que un voltio-faradio es el equivalente de 23.061 kcal de energía:

$$-2.200 \text{ voltios-faradios} \times 23.061 \text{ kcal/voltio-faradio} = -50.73 \text{ kcal} = \Delta G$$

Por mediciones de cambios de calor, se muestra que el valor de ΔH para esta reacción es -51.82 kcal. En la ecuación, relacionando ΔG a ΔH y $T\Delta S$ como se indica en seguida, conocemos ΔG y ΔH; y, tomando la diferencia, podemos calcular $T\Delta S$:

$$\begin{array}{cccc} & \Delta G & \Delta H & T\Delta S \\ -50.73 \text{ kcal} = & & -51.82 \text{ kcal} & -(-1.09 \text{ kcal}) \\ & & \text{factor de energía} & \text{factor de probabilidad} \end{array}$$

Así, el factor de energía favorece la reacción como está escrita $Zn \rightarrow Zn^{+2}$ y $Cu^{+2} \rightarrow Cu$, mientras que el factor de probabilidad favorece la reacción en la dirección opuesta. Pero el factor de energía es tan grande, comparado con el factor de probabilidad, que el primero supera por mucho al último, y el cambio de energía libre que favorece la reacción es grande.

† En este caso ideal, consideramos que tenemos una gran cantidad de disoluciones de sulfato cúprico y sulfato de cinc de tal manera que la concentración no se afecta considerablemente por el cinc que se disuelve o por el cobre que se deposita.

POTENCIALES DE OXIDACION Y REDUCCION

Cuando se pasa una corriente eléctrica a través de cloruro de sodio fundido y se efectúa el proceso electrolítico, los iones sodio presentes en la sal líquida se combinan con los electrones para producir sodio metálico en la siguiente forma:

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na(\text{metal})$$

Se acostumbra decir que en este proceso los iones sodio son *reducidos* para formar sodio metálico. Desde el mismo punto de vista, cuando el sodio metálico se cambia a iones sodio al disolverse en agua produciendo hidrógeno, se dice que el metal es *oxidado*, aunque el sodio realmente no se combina con el oxígeno:

$$2Na(s) + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2(g)$$

Se puede ver más claramente la razón por la cual se escogieron estos términos después de considerar cambios análogos que ocurren con los iones de cargas múltiples. Cuando el hierro se calienta en presencia de aire, sucede la reacción siguiente:

$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

El Fe_2O_3 es *iónico*, con la estructura del corindón y puede convertirse en metal mediante tratamiento con hidrógeno:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$$

En la primera reacción se aumenta el contenido de oxígeno, y tal proceso es llamado *oxidación;* en la segunda reacción hay un cambio de la forma de un compuesto de hierro a la forma elemental, esto se considera como una *reducción.* Pero debemos recordar que, en la primera reacción, los átomos neutros de Fe pierden electrones y se convierten en Fe^{+3} y, en la segunda reacción, el Fe^{+3} se convierte en Fe. Esta misma pérdida de electrones sucede en varias reacciones; por ejemplo,

$$2Fe + 3F_2 \rightarrow 2FeF_3$$
$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

Por esta razón, la pérdida de electrones de un átomo en *cualquier* reacción química se llama *oxidación;* y la ganancia de electrones de un átomo en cualquier reacción química se llama *reducción.*

Reacciones de medio-electrodo. Examinemos ahora el aspecto de la oxidación de las reacciones electrolíticas en una batería o pila. En la pila de Daniel ocurren dos reacciones: Una a la izquierda (ánodo), donde sucede la oxidación, y otra a la

derecha (cátodo), donde ocurre la reducción. El cinc metálico pierde electrones y pasa a la disolución como iones; éste es, en consecuencia, oxidado. Los iones cobre ganan electrones para convertirse en cobre metálico y son, por lo tanto, reducidos.

Dado que estos dos procesos ocurren en diferentes lugares en la pila, es conveniente considerarlos como dos procesos independientes:

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{+2}(aq.) + 2e^-$$
$$Cu^{+2}(aq.) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

en vez de:

$$Zn(s) + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu(s)$$

Al lado izquierdo de la pila de Daniell se le llama media pila de cinc, y al lado derecho se le llama media pila de cobre. En el laboratorio, es posible quitar el lado derecho de la pila que contiene el cobre y reemplazarla por otras medias pilas. Por eso, cada media pila puede ser combinada con numerosas medias pilas diferentes, y de este modo pueden estudiarse muchas relaciones electrolíticas diferentes.

¿Será posible excluir completamente la pila de la derecha del aparato y conectar un alambre de alguna manera, sin ninguna otra cosa combinada, para estudiar la acción de sólo media pila? Para lograr que ocurra una reacción, debe estar circulando una corriente; es decir, si entran en disolución iones cinc cargados positivamente, Zn^{+2}, debe haber alguna manera de compensación para evitar que en la disolución se acumule una carga positiva neta. La presencia de una carga positiva, aun muy pequeña, cambiaría la energía necesaria par mover los electrones hacia dentro o hacia fuera, de tal manera que casi cesaría instantáneamente la reacción al momento de estarse efectuando. Así es que debe haber alguna manera de eliminar otras cargas positivas de la disolución como se hizo en la pila de Daniell completa, mediante el electrodo de cobre, el cual atrae hacia afuera los iones cúpricos, Cu^{+2}; o deberían introducirse algunos iones negativos para compensar los iones positivos. Cualquiera de estos procesos de compensación comprenden la eliminación o la introducción de iones, lo que incluye otra media pila. Por lo tanto, es imposible estudiar sólo media pila aislada; deberá siempre estar en contacto con otra media pila, para que ocurra cualquier clase de reacción electrolítica.

El electrodo de hidrógeno. Una de las medias pilas más útiles es aquélla en la cual los iones hidrógeno se convierten en hidrógeno gaseoso. Esta reacción ocurre cuando se burbujea hidrógeno gaseoso sobre un metal no reactivo, como el platino, el cual se sumerge en la disolución donde se encuentran los iones hidrógeno. Bajo la influencia de un potencial eléctrico, estos iones se trasladan a la superficie del platino, recobrando los electrones de esta superficie metálica, y después se juntan en pares para formar hidrógeno gaseoso, o puede suceder el proceso inverso. En el equilibrio, esta reacción puede expresarse como

$$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2(g)$$

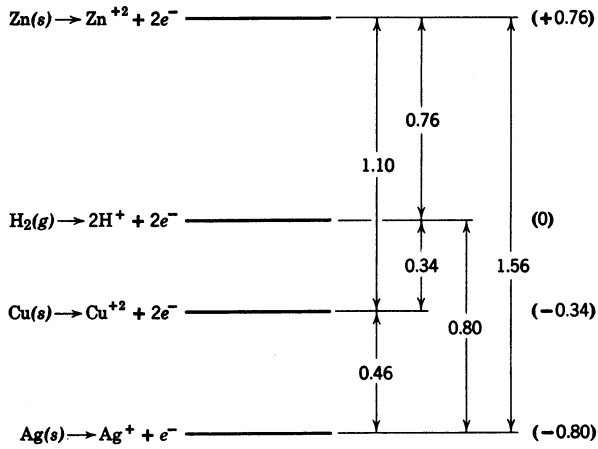


Fig. 8. Voltajes desarrollados por varias combinaciones de medias pilas a condiciones normales.

Potenciales normales. En la pila de Daniell el voltaje o presión eléctrica es, en condiciones estándar, 1.10 voltios; ésta es la diferencia en potencial eléctrico entre la barra de cinc y la de cobre. Dado que es lógico pensar que esta pila fue construida con dos medias pilas, se puede preguntar ¿cuánto voltaje proviene de la media pila de cinc y cuánto de la media de cobre? Esta pregunta no tiene una respuesta simple. Las pilas se forman apareando dos medias pilas, los voltajes medidos representan una diferencia de presión eléctrica entre las dos medias pilas. De las mediciones experimentales obtenemos datos como los que se muestran en la fig. 8 en los cuales los números representan voltajes obtenidos por apareamiento de las medias pilas indicadas. Si deseamos, podemos *asignar* un voltaje de cero a una media pila de referencia escogida arbitrariamente y definir los voltajes obtenidos cuando la apareamos con otras medias pilas como el voltaje de las medias pilas correspondientes. Por ejemplo, supongamos que escogemos la media pila del hidrógeno como cero; entonces *asignamos* a las otras medias pilas los voltajes encerrados con paréntesis. Ahora podemos determinar los voltajes de las pilas medidas experimentalmente tomando la diferencia entre estos voltajes asignados, pero en sí mismos, éstos de las medias pilas son voltajes *relativos con respecto a la pila de referencia;* siendo la *diferencia* de voltaje desarrollada cuando apareamos la media pila a la media pila de referencia.

Los químicos están de acuerdo en decir que el voltaje de la media pila de hidrógeno-platino es *cero voltios* cuando la presión del hidrógeno gaseoso se mantiene a 1 atm y la concentración del ion hidrógeno es 1 molal. Esta se designa como la media pila *estándar de referencia.*

Por lo tanto, si la media pila de cinc con una concentración 1 molal de iones cinc se combina con una pila estándar platino-hidrógeno, el voltaje observado entre el cinc y el platino es 0.76 voltios. Por consiguiente, decimos arbitrariamente

que el voltaje de la media pila de cinc es 0.76 voltios y el voltaje de la pila estándar platino-hidrógeno es 0.00 voltios. Por ahorrar espacio y para representar tal combinación de medias pilas sin esquemas, es costumbre escribir los símbolos para los lados derecho e izquierdo de las pilas, como se muestra a continuación:

$$\begin{array}{l} Zn(s)/Zn^{+2}(1\ m)//H^{+}(1\ m)/H_2(g)(1\ \text{atm}) \\ \mathcal{E}^\circ\ (I) = 0.76\ \text{volt} \qquad \mathcal{E}^\circ(D) = 0.00\ \text{volt} \end{array}$$

El símbolo $\mathcal{E}^\circ(I)$ se usa para los voltajes del lado izquierdo de la pila y el símbolo $\mathcal{E}^\circ(D)$ se usa para el voltaje del lado derecho.† Se deberán usar signos en estos voltajes de modo que se puedan combinar para dar el voltaje total de la pila $\mathcal{E}^\circ_r$, de la siguiente manera:

$$\begin{array}{rcl} \mathcal{E}^\circ_r & = \mathcal{E}^\circ(I) - \mathcal{E}^\circ(D) \\ 0.76\ \text{voltios} & = 0.76\ \text{voltios} - 0.00\ \text{voltios} \end{array}$$

La pila de Daniell tiene los símbolos:

$$Zn(s)/Zn^{+2}(1m)//Cu^{+2}(1m)/Cu(s)$$

Si escribimos nuestras ecuaciones de media pila, obtenemos

$$\begin{array}{ll} Zn(s) = Zn^{+2} + 2e^- & \mathcal{E}^\circ(I) = +0.76\ \text{voltios} \\ Cu(s) = Cu^{+2} + 2e^- & \mathcal{E}^\circ(D) = -0.34\ \text{voltios} \end{array}$$

Ahora restemos la ecuación del electrodo del lado derecho de la del electrodo del lado izquierdo para obtener:

$$Zn(s) + Cu^{+2} = Cu(s) + Zn^{+2} \qquad \mathcal{E}^\circ(I) - \mathcal{E}^\circ(D) = +1.10\ \text{voltios}$$

Con estas convenciones encontramos:

1. El potencial de la pila es igual al potencial del electrodo de la media pila de la izquierda menos el potencial del electrodo de la media pila de la derecha.

2. El signo del potencial de la pila total es el mismo que el de la polaridad del electrodo del lado derecho. En la pila de Daniell, el potencial de la pila total es +1.10 voltios, y puesto que, convencionalmente, la corriente eléctrica está saliendo del electrodo del lado derecho a través del alambre y entrando en el electrodo

† Con $\mathcal{E}^\circ$ se designa el potencial bajo condiciones estándar a la concentración 1 molal y si hay un gas, a la presión de 1 atm. Cuando se toman en consideración las desviaciones de las leyes de los gases ideales y las disoluciones, el estado estándar está definido por *fugacidad* a 1 atm y *actividad* a concentración 1 molal, en que la fugacidad y la actividad son los equivalentes termodinámicos de presión y concentración que están relacionados directamente con la energía libre, la entalpia y la entropia mediante las leyes simples para sistemas ideales. Ordinariamente debemos despreciar las desviaciones debidas a la no idealidad. En vez de escribir m_w usamos (m) para designar molalidad en las ecuaciones siguientes.

del lado izquierdo, al colocar un voltímetro entre los polos de la pila, se mostrará que el electrodo del lado derecho es positivo.

En el apéndice se presentan datos de potenciales en condiciones estándar de varias medias pilas.

Potenciales estándar de equilibrio. En el capítulo 13 se derivó una ecuación básica que relaciona el cambio de energía libre con la constante de equilibrio. Esta ecuación es la siguiente:

$$-\Delta G^\circ = 2.303RT \log K$$

en la cual K es la constante de equilibrio, R y T tienen los significados ordinarios, y ΔG° es el cambio de energía libre. El cambio en energía libre estándar para la reacción

$$Zn(s) + Cu^{+2} = Cu(s) + Zn^{+2}$$

es el cambio en energía libre cuando 1 mol de cinc reacciona con un mol de Cu^{+2} en una disolución de concentración unitaria en ion cinc y en ion cúprico al principio *y al final* del experimento. Se supone que sucede este cambio en una gran cantidad de disolución, de tal manera que la pérdida de 1 mol de ion cúprico y la ganancia de 1 mol del ion Zn^{+2} no tiene efecto en las concentraciones. Por lo tanto (pág. 469),

$$n\mathcal{F}\{\mathcal{E}^\circ(\mathrm{I}) - \mathcal{E}^\circ(\mathrm{D})\} = -\Delta G^\circ$$
$$n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^\circ = -\Delta G^\circ$$

en la cual $\mathcal{E}$ es el equivalente térmico del faradio 23 061 cal.

ΔG° es, por lo tanto, proporcional al valor negativo del potencial estándar de la celda. Cuando este potencial es grande y positivo, ΔG° es grande y negativo. De acuerdo con el desarrollo en el capítulo 12, esto significa que la reacción se produce espontáneamente y que el rendimiento de productos es alto. Por otra parte, si $\mathcal{E}_r^\circ$ es negativo (y ΔG° es positivo), la reacción no sucederá espontáneamente. Esta afirmación nos muestra claramente la tendencia que tiene una reacción para que se efectúe. Cuando $\mathcal{E}^\circ$ es positiva, la reacción tiene una tendencia tan grande para que se efectúe, que la transferencia de electrones, necesaria para que pueda llevarse a cabo la reacción, puede ocurrir aun cuando exista un voltaje oponiéndose. Cuanto mayor es la reacción de esta tendencia, el voltaje que se opone puede ser mayor, sin que la reacción se detenga.

Podemos combinar las relaciones anteriores para obtener una expresión más cuantitativa que se refiera a la termodinámica de las celdas:

$$2.303RT \log K = n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^\circ$$

ó

$$\log K = \frac{n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^\circ}{2.303RT}$$

Así es que, si conocemos el potencial de la celda estándar, podemos calcular la constante de equilibrio para la reacción correspondiente.

Efectos de concentración. Es útil saber cómo está relacionado el *potencial de la celda* con la concentración de los iones en la misma. Para establecer esta relación, primero recordemos algunas de las ecuaciones básicas relacionadas con la energía libre y las leyes de la termodinámica.

En el capítulo 13, se mostró que, cuando la presión de un gas ideal cambia de P_1 a P_2, el cambio en la energía libre de un mol de gas está dado por

$$\Delta G_{1,2} = RT \ln (P_2/P_1)$$

Si se cumple la ley de Henry y este gas está en equilibrio con el gas disuelto, la presión de vapor P estará relacionada con la concentración C por

$$P = kC$$

en donde k es una constante. Por lo tanto,

$$G_2 - G_1 = \Delta G_{1,2} = RT \ln (P_2/P_1) = RT \ln (C_2/C_1)$$

Para muchos casos de interés, esta ecuación se puede aplicar con exactitud aceptable y debemos considerar su validez, a menos que se establezca otra cosa.

Apliquemos esta ecuación al cambio de concentración del ion en (Zn^{+2}) desde 1 mol a una concentración seleccionada arbitrariamente. Representemos G° como la energía libre en el estado estándar, 1 m, y así G representará la energía libre en la nueva concentración. Entonces

$$G - G^\circ = RT \ln [(Zn^{+2})/(1)]$$

Ahora consideremos las reacciones siguientes:

$$Zn(s) + 2H^+(1\ m) \rightarrow Zn^{+2}(x) + H_2(1\ atm) \qquad \Delta G$$
$$Zn(s) + 2H^+(1\ m) \rightarrow Zn^{+2}(1\ m) + H_2(1\ atm) \qquad \Delta G^\circ$$

en donde la segunda reacción produce Zn^{+2} a la concentración unitaria y la primera produce Zn^{+2} a la concentración arbitrariamente seleccionada. De la diferencia de ambas ecuaciones obtenemos

$$Zn^{+2}(1\ m) \rightarrow Zn^{+2}(x) \qquad \Delta G - \Delta G^\circ$$

Pero para esta reacción conocemos que

$$G - G^\circ = \Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln [(Zn^{+2})/(1)]$$

ó

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (Zn^{+2})$$

Esta expresión puede relacionarse con los potenciales de la celda por medio de la ecuación

$$\Delta G^\circ = -n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^\circ$$

en donde $\mathcal{F}$ es el equivalente térmico de un faradio y n es el número de moles de electrones transferidos. Para la reacción de la media celda de hidrógeno con Zn^{+2} a la concentración unitaria, escribimos

voltios $$\Delta G^\circ = -2\mathcal{F}\mathcal{E}_r^\circ = -2(23{,}061 \text{ cal/volt})(0.76 \text{ volt})$$

Podemos escribir $\Delta G = -2\mathcal{F}\mathcal{E}_r^x$ en donde $\mathcal{E}_r^x$ es el voltaje desarrollado por una celda de cinc-hidrógeno cuando la molalidad del ion Zn^{+2} es (Zn^{+2}). Si sustituimos ΔG y ΔG° en la ecuación, especificando el efecto de la concentración sobre la energía libre, encontramos

$$-n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^x = -n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^\circ + RT \ln (Zn^{+2})$$
$$\mathcal{E}_r^x = \mathcal{E}_r^\circ - (RT/n\mathcal{F}) \ln (Zn^{+2})$$

Aquí vemos que el potencial de un electrodo con iones a la concentración (Zn^{+2}) difiere del potencial de un electrodo con iones a la concentración unitaria $(1\,m)$ por la cantidad $-(RT/n\mathcal{F}) \ln (Zn^{+2})$. El factor de energía, en contraste con el de probabilidad, depende poco de la concentración; las variaciones en la concentración cambian el potencial de la celda, principalmente, mediante su efecto sobre el factor de probabilidad. Por ejemplo, a la concentración unitaria, el potencial para la media celda de cinc es $+0.76$ voltios y, comparado con la media celda estándar de hidrógeno, la reacción, como está escrita, tiene una gran tendencia a efectuarse. Pero, si aumentamos la concentración de Zn^{+2}, de tal manera que sea mayor que la concentración unitaria, habrá más iones chocando con el electrodo y liberándose electrones, haciendo reversible la reacción y reduciendo el potencial por la cantidad $-(RT/n\mathcal{F}) \ln (Zn^{+2})$. Si, por otra parte, reducimos la concentración, operamos como si redujéramos la presión de un gas o colocáramos el gas en un gran volumen a la misma temperatura. Vimos en el capítulo 12 cómo la probabilidad de estado del gas aumenta según aumenta el volumen. En la misma forma, poniendo un número determinado de iones en un gran volumen de disolución, o de una manera equivalente, disminuyendo la concentración, aumenta la probabilidad. Viene a ser como si esta disminución de concentración "empujara" los iones hacia fuera del electrodo y, en consecuencia, aumentara la tendencia a formarse iones y a empujar con gran fuerza a los electrones en el circuito hacia fuera del electrodo. Por eso, una concentración más pequeña hace un logaritmo numéricamente grande con un signo negativo, y éste, multiplicado por el signo negativo puesto delante del término completo, da un potencial positivo grande.

El mismo razonamiento se aplica para el ion Cu^{+2} y encontramos

$$\mathcal{E}_r^x = \mathcal{E}_r^\circ - (RT/n\mathcal{F}) \ln (Cu^{+2})$$

Si restamos

$$Cu(s) = Cu^{+2}(x) + 2e^-$$

de

$$Zn(s) = Zn^{+2}(x) + 2e^-$$

obtenemos

$$Zn + Cu^{+2} = Cu + Zn^{+2}$$

en donde omitimos los símbolos x; se sobrentiende que Zn^{+2} y Cu^{+2} están a las concentraciones respectivas (Zn^{+2}) y (Cu^{+2}). Combinando las ecuaciones de los potenciales para los dos electrodos, obtenemos

$$\mathcal{E}_r^x = \mathcal{E}_r^\circ - (RT/n\mathcal{F}) \ln [(Zn^{+2})/(Cu^{+2})]$$

en donde $\mathcal{E}_r^x$ representa el potencial total de la pila con concentraciones de Zn^{+2} a (Zn^{+2}) y de Cu^{+2} a (Cu^{+2}) y $\mathcal{E}_r^\circ$ es el voltaje con ambos iones a la concentración unitaria. Si medimos el voltaje de pila cuando la concentración del ion cinc es 2 m y la concentración del ion cobre es 0.2m, la ecuación es

$$\mathcal{E}_r^x = \mathcal{E}_r^\circ - (RT/n\mathcal{F}) \ln [(2\,m)/(0.2\,m)]$$

El valor de $\mathcal{E}_r^\circ$ se puede encontrar buscándolo en tablas; el valor de $\mathcal{E}_r^x$ a 25° C se puede calcular como sigue

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_r^x &= 1.10 \text{ volts} - \frac{2.3026 \times 1.9872 \times 298.15^\circ}{2 \times 23{,}061} \log [10] \\ &= 1.10 \text{ volts} - (0.05916/2) \log [10] \\ &= 1.10 \text{ volts} - 0.0295 \text{ volt} = 1.07 \text{ volts} \end{aligned}$$

La ecuación de Nernst. La ecuación general para el efecto de las concentraciones de las pilas en el voltaje de la misma es una consecuencia simple del principio de la termodinámica del equilibrio. En la pág. 383 derivamos una expresión para la disociación del vapor de agua al formar hidrógeno y oxígeno que podemos escribir de nuevo en la forma general

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln Q$$

en donde Q es el producto de las concentraciones o presiones como las que se usan en la constante de equilibrio. Como se ya enfatizó, esta ecuación es aplicable aun si no se alcanza el equilibrio químico. Ahora suponga que consideremos la reacción que ocurre en una de las pilas. Entonces Q es el producto para la reacción completa de la pila a las concentraciones enunciadas y el cambio en energía libre para estas concentraciones es ΔG. Ya hemos demostrado que ΔG se relaciona con el voltaje desarrollado por la pila, $\mathcal{E}_r^x$ por la ecuación $\Delta G = -n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^x$. Similarmente, ΔG° se relaciona con el voltaje que desarrollaría la pila con los reactivos y productos en su estado estándar, es decir, $\Delta G^\circ = -n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^\circ$.

Por sustitución obtenemos $-n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^x + n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^\circ = RT \ln Q$ o, trasponiendo

$$\mathcal{E}_r^x = \mathcal{E}_r^\circ - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q$$

Esta ecuación concuerda con las relaciones derivadas en los párrafos anteriores y, de hecho, se puede derivar generalizando el razonamiento sobre la pila de Daniell. Si nos restringimos a 25° C, podemos cambiar las constantes R, T y $\mathcal{F}$ y pasar a logaritmos comunes con los siguientes resultados:

$$\mathcal{E}_r^x = \mathcal{E}_r^\circ - \frac{0.05916}{n} \log Q$$

Esta ecuación usualmente es llamada ecuación de *Nernst.*

No hay nada en la deducción de la ecuación de Nernst que requiera que los electrodos estén constituidos por los reactivos y productos; de hecho, el electrodo de la media pila de hidrógeno es inerte. Las pilas se pueden construir de modo que los electrodos sean completamente inertes. Por ejemplo, la pila

$$Fe^{+2}(1\ m)/Fe^{+3}(1\ m)//Ce^{+4}(1\ m)/Ce^{+3}(1\ m)$$

equipada con electrodos de platino, funciona de la misma manera que la pila de Daniell, excepto que no se deposita el metal del electrodo ni se disuelve. Las reacciones en las medias pilas son

$$Fe^{+2} = Fe^{+3} + e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = -0.77 \text{ volt}$$
$$Ce^{+3} = Ce^{+4} + e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = -1.61 \text{ volts}$$

y la reacción total se obtiene restando:

$$Fe^{+2} + Ce^{+4} = Ce^{+3} + Fe^{+3} \qquad \mathcal{E}_r^\circ = +0.84$$

La ecuación de Nernst es aplicable a todas las pilas reversibles.

Antes de que ilustremos la utilidad de la ecuación de Nernst mediante problemas de ejemplo, examinemos los términos involucrados. Primero $\mathcal{E}_r^x$ representa el voltaje reversible desarrollado al aparear dos medias pilas a las concentraciones indicadas por Q. La forma del producto Q se determina mediante la reacción completa; la magnitud de Q está determinada por las concentraciones. El símbolo n es el número de moles de electrones transferidos de un electrodo a otro cuando se lleva a cabo la reacción completa; *n está determinada por las reacciones en el electrodo más que por la reacción completa* (ver pág. 430). Experimentalmente $\mathcal{E}_r^x$, el voltaje *reversible*, está determinado por el voltaje externo requerido para deter el flujo de electrones. En este sentido $\mathcal{E}_r^x$ *es el voltaje máximo desarrollado por la pila.* Por

otra parte, supongamos que nuestro voltaje externo es infinitesimalmente mayor que $\mathcal{E}_r^x$: entonces este voltaje externo fuerza a la pila a que opere en sentido contrario e invierte la reacción completa. En este sentido, $\mathcal{E}_r^x$ *es el voltaje mínimo requerido para que la pila opere en sentido inverso.* En cualquier electrólisis, se crea una pila. Por ejemplo, en la electrólisis de una solución diluida de sal, usando electrodos inertes, creamos la pila

$$H_2(g)(1\text{ atm})/H^+(10^{-7}\ m)//OH^-(10^{-7}\ m)/O_2(g)(1\text{ atm})$$

y la electrólisis fuerza a la pila a operar a la inversa. El voltaje mínimo requerido para esto es $\mathcal{E}_r^x$. Por lo tanto, el *voltaje mínimo requerido para la electrólisis es el* $\mathcal{E}_r^x$ *de la pila creada por la electrólisis.*

Problema de ejemplo 1: Se instala una batería de cobre-cinc bajo condiciones estándar de tal manera que los iones estén a las concentraciones unitarias. Inicialmente, el voltaje desarrollado por esta pila es 1.10 voltios. Cuando se usa la batería, la concentración del ion cúprico gradualmente disminuye y la concentración del ion cinc gradualmente aumenta. Junto con esto, de acuerdo con el principio de Le Chatelier, baja el voltaje desarrollado por la pila. ¿Cuál será la relación Q de las concentraciones de los iones cinc y cúprico cuando el voltaje ha bajado a 1.00 voltios? La reacción que consideramos es:

$$Cu^{+2} + Zn(s) \rightarrow Cu(s) + Zn^{+2}$$

y la ecuación de la relación para esta reacción es:

$$Q = \frac{(Cu(s))(Zn^{+2})}{(Cu^{+2})(Zn(s))} = \frac{(Zn^{+2})}{(Cu^{+2})}$$

(Obsérvese que las concentraciones de cobre metálico y cinc metálico son unitarias en esta expresión, de acuerdo con las convenciones para la constante de equilibrio.) El valor de $\mathcal{E}_r^x$ es 1.00 voltios. Si sustituimos la concentración y los valores de los dos voltajes en la ecuación de Nernst,

$$1.00 = 1.10 - (0.05916/2)\ \log\ [(Zn^{+2})/(Cu^{+2})]$$

y, si resolvemos para las concentraciones relativas de iones de cinc y cobre, encontramos

$$\log \frac{(Zn^{+2})}{(Cu^{+2})} = \frac{0.10 \times 2}{0.05916} = 3.38; \quad \frac{(Zn^{+2})}{(Cu^{+2})} = 2400$$

A partir de esto es obvio que, si el voltaje de la batería baja perceptiblemente, la concentración ha cambiado muy significativamente. Esto es debido a la relación logarítmica entre la f.e.m. (fuerza electromotriz) desarrollada y la concentración. Esto también nos dice que, si cargáramos nuevamente esta batería aplicándole una f.e.m. para invertir la reacción, el voltaje llegaría rápidamente hasta 1.00 voltio y, si detuviéramos el proceso de recarga en este punto, no tendríamos una concentración grande de iones cúpricos en disolución. Habíamos obtenido un valor muy cercano al $\mathcal{E}_r^\circ$ antes de que la batería fuera otra vez sustancialmente cargada.

Problema de ejemplo 2: Un químico construye una batería en la cual un electrodo es de plata, y éste se sumerge en una disolución 1 molal de nitrato de plata. El otro electrodo es de platino, sobre el cual se hace burbujear hidrógeno gaseoso (a la presión de 1 atm) y este

electrodo se sumerge en ácido nítrico 1 molal. La f.e.m. de esta pila se encontró que era 0.7995 voltio. Luego se agregó suficiente KCl a la pila de plata de tal modo que la concentración (Cl^-) *final* fuera 1 molal. Por supuesto, esto precipita al nitrato de plata como cloruro de plata y, por lo tanto, reduce la concentración del ion plata a un valor muy bajo. Cuando se hace esto, el valor de la f.e.m. medido en la pila alterada es 0.222 voltio. Calcúlese el producto de solubilidad del cloruro de plata.

La reacción que estamos investigando en esta pila es

$$2Ag^+ + H_2 \leftrightarrows 2H^+ + 2Ag$$

y el producto Q para esta reacción es

$$Q = \frac{(Ag)^2(H^+)^2}{(H_2)(Ag^+)^2}$$

La relación entre el voltaje desarrollado por la pila y las concentraciones de los iones está dada por la ecuación de Nernst. Por consiguiente, podemos escribir

$$\mathcal{E}_r^x = \mathcal{E}_r^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{(H^+)^2}{(H_2)(Ag^+)^2}$$

En ambos casos, (H^+) y (H_2) son unitarios. En el primer caso, la concentración del ion plata también fue unitaria, así es que el voltaje desarrollado por la pila resultó igual al valor $\mathcal{E}_r^\circ$. En el segundo caso, la concentración del ion plata estuvo determinada por el equilibrio de la disolución del cloruro de plata sólido en una disolución en donde $(Cl^-) = 1$. Por eso, si introducimos los valores apropiados de $\mathcal{E}_r^\circ$ y $\mathcal{E}_r^x$ podemos calcular la concentración del ion plata en el equilibrio. Esto se hace con los siguientes pasos:

$$\begin{aligned} 0.2222 &= 0.7995 - (0.05916/2) \log [1/(Ag^+)^2] \\ (Ag^+)^2 &= 10^{-19.6} \\ (Ag^+) &= 10^{-9.8} = 10^{0.2} \times 10^{-10} \\ (Ag^+) &= 1.6 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

La expresión para el K_{ps}, por supuesto, está dada por

$$K_{ps} = (Ag^+)(Cl^-)$$

En este caso, la concentración del ion cloruro fue ajustada a 1 y la concentración del ion plata se calcula a partir del valor del potencial desarrollado. Por lo tanto, encontramos, para los K_{ps},

$$K_{ps} = (1.6 \times 10^{-10})(1) = 1.6 \times 10^{-10}$$

Problema de ejemplo 3: Un químico construye una pila semejante a la descrita en el problema del ejemplo 2. El electrodo de plata se sumerge nuevamente en una disolución de 1 molal de nitrato de plata. El electrodo de hidrógeno (es decir, el electrodo de platino expuesto a hidrógeno gaseoso a 1 atm) se sumerge en la disolución cuya concentración de iones hidrógeno es desconocida. La f.e.m. desarrollada por esta pila es 0.750 voltio. ¿Cuál es el pH de la disolución problema?

Nuevamente aquí, la reacción que estamos tratando es

$$2Ag^+ + H_2 \rightleftarrows 2H^+ + Ag$$

En la disolución a que se refiere este problema se desconoce la concentración de iones hidrógeno, pero se puede calcular con la fórmula

$$\mathcal{E}_r^x = \mathcal{E}_r^\circ - \left(\frac{0.05916}{2}\right) \log \frac{(H^+)^2}{(H_2)(Ag^+)^2}$$

En este ejemplo particular, ambas concentraciones (Ag^+) y (H_2) son unitarias y solamente la del (H^+) necesita tomarse en cuenta. Ahora introduzcamos los valores apropiados de $\mathcal{E}_r^\circ$ (0.7995) y $\mathcal{E}_r^x$, y calculemos la concentración de iones hidrógeno o el pH en este caso particular. Esto puede hacerse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} 0.750 &= 0.7995 - (0.05916/2) \log (H^+)^2 \\ -0.0495 &= -(0.05916/2) \log (H^+)^2 = -0.05916 \log (H^+) \\ -\log (H^+) &= pH = -(0.0495/0.05916) = -0.837 \end{aligned}$$

Nótese que, aquí, el pH está relacionado linealmente con la f.e.m. desarrollada por la pila. Podemos determinar la concentración de iones hidrógeno de cualquier disolución mediante la aplicación de estos principios. Se usan instrumentos comerciales que utilizan una reacción de pila semejante a la descrita anteriormente con el propósito de medir el pH de una disolución. Estos aparatos se denominan apropiadamente medidores de pH.

En los dos últimos ejemplos, vimos cómo el estudio de la f.e.m. desarrollada por varias pilas nos permite determinar los productos de solubilidad de sales ligeramente solubles y el pH de cualquier disolución. Por supuesto, dado el pH, podemos calcular la constante de ionización de un ácido débil o de una base débil; además, podemos aplicar mediciones de este tipo a mediciones de constantes de inestabilidad de iones complejos y a un gran número de problemas similares. Por eso, todos los aspectos de equilibrio en disolución pueden examinarse con ayuda de estudios de reacciones apropiadas de oxidación-reducción.

En este punto, conviene recordar nuevamente que la constante de equilibrio usando concentraciones se cumple rigurosamente sólo para soluciones diluidas. En disoluciones más concentradas, los iones cargados positivamente interaccionan con los negativos y, además, los efectos de solvatación se vuelven más complicados. Ambos efectos tienden a hacer variar un poco la constante de equilibrio según cambian las concentraciones, y, para trabajos muy precisos, estos factores deben ser tomados en consideración, bien directa o indirectamente. En un sentido aproximado, la inexactitud de la constante de equilibrio bajo tales condiciones, es decir, a altas concentraciones, es semejante a la desviación de la ley de los gases ideales a altas presiones. En la mayoría de los casos que nos interesan, podemos hacer cálculos con una exactitud razonable usando estas constantes de equilibrio sin efectuar correcciones por la interacción de esos iones. Esta es una consecuencia simple del hecho de que, en la mayor parte de los casos, estamos tratando con disoluciones más o menos diluidas.

Problema de ejemplo 4: Una disolución contiene los siguientes compuestos a las concentraciones 1 molal $Hg_2(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$. Se sumergen dos electrodos inertes en esta disolución, y el voltaje se aumenta gradualmente. Especifíquese lo que

será producido o depositado en el cátodo y en el ánodo, y, además, indíquese el voltaje con el cual comienza este proceso. Considérese en todos los casos que $(H^+) = 10^{-7}$.

Para ver claramente lo que va a suceder en este experimento, primero indiquemos los potenciales en las series de f.e.m. para cada uno de estos metales.

$$\begin{array}{lll} Ag = Ag^+ + e^- & -0.799 \text{ volt} \\ 2Hg = Hg_2^{+2} + 2e^- & -0.789 \\ Cu = Cu^{+2} + 2e^- & -0.337 \\ Co = Co^{+2} + 2e^- & +0.277 \\ Mg = Mg^{+2} + 2e^- & +2.37 \end{array}$$

Además de estos valores debemos considerar también el hecho de que las reacciones están efectuándose en una disolución acuosa. Por lo tanto, habrá también la posibilidad de que se esté desprendiendo oxígeno en el ánodo o hidrógeno en el cátodo. Los valores correctos de $\mathcal{E}^x$ para tales reacciones son: O_2 de H_2O, $\mathcal{E}^x = -0.814$; H_2 de H_2O, $\mathcal{E}^x = +0.414$. El valor $\mathcal{E}^x$ para el oxígeno del agua es el más negativo de todos éstos; sin embargo, en todos los casos, el oxígeno será desprendido en el ánodo. (Esto es debido principalmente a la descomposición del NO_3^- dado que el $\mathcal{E}^\circ$ para el NO_3^- es aún más negativo.) Cuando el valor del voltaje al cual sucede esto está dado por el valor de la diferencia entre los valores $\mathcal{E}$ para la Ag^+ y para O_2 del agua y se encuentra que es 0.015 voltio. Tan pronto como se ha depositado la mayor parte de la plata, el mercurio empieza también a depositarse, y el voltaje sube a 0.025 voltio, la diferencia entre el valor $\mathcal{E}$ para el O_2 del agua y el ion mercurioso. De la misma manera, cuando el mercurio se ha depositado, el cobre comienza a hacerlo y el voltaje desarrollado será cerca de 0.47 voltio. Cuando se ha depositado prácticamente todo el cobre, el cobalto empieza a depositarse y el voltaje será 1.09 voltios.

Después de que se ha depositado el cobalto, podría pensarse, en un principio, que el magnesio empezaría a depositarse, pero, examinando detenidamente el caso, encontramos que antes de que el voltaje llegue a ser de esta magnitud empezaría a desprenderse el hidrógeno del cátodo. Esto ocurriría cuando el voltaje entre los dos electrodos haya alcanzado un valor de 1.23 voltios. La electrólisis continuaría hasta que toda el agua se convierta en hidrógeno y oxígeno. Solamente esperaríamos que el magnesio se depositara si tratáramos con una sal fundida.

Potenciales de las pilas y energías libres. El ΔG y el potencial $\mathcal{E}_r^x$ de la pila se relacionan mediante la ecuación $\Delta G = -n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^x$. Superficialmente parecería que ΔG y $\mathcal{E}_r^x$ difieren sólo en un factor numérico, pero realmente también difieren en el sentido cualitativo. ΔG se determina singularmente para la reacción completa; $\mathcal{E}_r^x$ está determinada por la reacción completa y por el ensamble de la pila. Para ilustrar esta diferencia consideremos las diversas maneras como podemos combinar estas tres reacciones de media pila:

$$\begin{array}{lll} \text{(a)} \ Fe = Fe^{+2} + 2e^- & \mathcal{E}^\circ = 0.440 \\ \text{(b)} \ Fe = Fe^{+3} + 3e^- & \mathcal{E}^\circ = 0.036 \\ \text{(c)} \ Fe^{+2} = Fe^{+3} + e^- & \mathcal{E}^\circ = -0.771 \end{array}$$

para formar una pila en la que la reacción total es

$$Fe + 2Fe^{+3} = 3Fe^{+2}$$

Caso I $(a - b)$. Primero arreglamos los coeficientes de modo que los electrones se cancelen. Esto se logra multiplicando (a) por 3 y (b) por 2. Consecuentemente, escribimos

$$\begin{array}{lll} (a) & 3Fe = 3Fe^{+2} + 6e^- & \mathcal{E}^\circ = 0.440 \\ (b) & 2Fe = 2Fe^{+3} + 6e^- & \mathcal{E}^\circ = 0.036 \\ \hline (a-b) & Fe + 2Fe^{+3} = 3Fe^{+2} & \mathcal{E}^\circ_r = +0.404 \end{array}$$

Caso II $(a - c)$.

$$\begin{array}{lll} (a) & Fe = Fe^{+2} + 2e^- & \mathcal{E}^\circ = 0.440 \\ (c) & 2Fe^{+2} = 2Fe^{+3} + 2e^- & \mathcal{E}^\circ = -0.771 \\ \hline (a-c) & Fe + 2Fe^{+3} = 3Fe^{+2} & \mathcal{E}^\circ_r = +1.211 \end{array}$$

Caso III $(b - c)$.

$$\begin{array}{lll} (b) & Fe = Fe^{+3} + 3e^- & \mathcal{E}^\circ = 0.036 \\ (c) & 3Fe^{+2} = 3Fe^{+3} + 3e^- & \mathcal{E}^\circ = -0.771 \\ \hline (b-c) & Fe + 2Fe^{+3} = 3Fe^{+2} & \mathcal{E}^\circ_r = +0.807 \end{array}$$

Así vemos que el voltaje desarrollado por una pila depende de las reacciones de las medias pilas, es decir, lo que sucede en los electrodos, así como en las reacciones completas. ¿Pero qué hay sobre ΔG? Esto, como debe ser, sólo depende de la reacción completa. Abajo están los valores calculados para ΔG°:

$$\begin{array}{lll} & \Delta G^\circ = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^\circ_r & \\ \textit{Caso I} & = -6\mathcal{F}0.404 = -\mathcal{F}2.424 \\ \textit{Caso II} & = -2\mathcal{F}1.211 = -\mathcal{F}2.422 \\ \textit{Caso III} & = -3\mathcal{F}0.807 = -\mathcal{F}2.421 \end{array}$$

Para los tres casos ΔG° es la misma, considerando la exactitud de los datos. Tanto n como $\mathcal{E}^\circ_r$ varían con las reacciones de la media pila, pero lo hacen de tal manera que ΔG° depende sólo de la reacción completa.

En nuestra explicación de entalpia (pág. 332) encontramos que se pueden añadir o restar dos ecuaciones en las que ΔH° era conocida y, por lo tanto, obtener ΔH° para la ecuación resultante. Este es un procedimiento correcto debido a que la entalpia es una función de estado. ¿Podemos usar valores de $\mathcal{E}^\circ$ en esta forma? ¿Podemos añadir o restar dos reacciones de medias pilas junto con sus valores de $\mathcal{E}^\circ$ y, por lo tanto, obtener el $\mathcal{E}^\circ$ para una tercera reacción de media pila? No. Podemos combinar datos de dos medias pilas y con esto obtener $\mathcal{E}^\circ$ para una tercera, pero debemos trabajar por medio de ΔG°, una función de estado, en lugar de $\mathcal{E}^\circ$. Para ilustrar esto, calculamos el $\mathcal{E}^\circ$ para la media pila (c) (párrafo anterior) de (a) y (b) como sigue:

		$\mathcal{E}^\circ$	$\Delta G^\circ = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^\circ$
(*b*) Fe	$= Fe^{+3} + 3e^-$	0.036	$-0.108\mathcal{F}$
(*a*) Fe	$= Fe^{+2} + 2e^-$	0.440	$-0.880\mathcal{F}$
(*b* − *a*)	$Fe^{+2} = Fe^{+3} + e^-$		$\Delta G^\circ = +0.772\mathcal{F}$

Ahora, si trasponemos la ecuación $\Delta G^\circ = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^\circ$ hasta tener $\mathcal{E}^\circ = -\Delta G^\circ/n\mathcal{F}$, calculamos el valor de $\mathcal{E}^\circ = -0.772$ para la reacción *c* ($n = 1$). Obsérvese que este valor concuerda con el citado previamente. Por otra parte, si restamos mecánicamente (e incorrectamente) los valores de $\mathcal{E}^\circ$, obtenemos -0.404.

Se deja al estudiante demostrar que en los cálculos donde se cancelan los electrones, el de $\mathcal{E}^\circ$ es correcto, haciendo la resta de valores $\mathcal{E}_r^\circ$.

Podemos resumir nuestras conclusiones como sigue:

1. ΔG° depende sólo de la reacción completa, pero $\mathcal{E}_r^\circ$ también depende de las reacciones en los electrodos.

2. En la ecuación $\Delta G = -n\mathcal{F}\mathcal{E}$ (cualquier índice o exponente), n depende del número de electrones transferidos. Consecuentemente, n está determinado por las reacciones en los electrodos, *no* por la reacción total de la pila.

3. El $\mathcal{E}_r^\circ$ para la reacción en una pila que es la diferencia entre dos reacciones de media pila es siempre la diferencia entre los valores $\mathcal{E}^\circ$. El $\mathcal{E}^\circ$ de una reacción de *media pila* que es simplemente la diferencia entre dos reacciones de media pila y *no* la diferencia entre los valores de $\mathcal{E}^\circ$ (excepto en casos especiales); tales cálculos deben hacerse mediante los valores de ΔG°.

Molaridad contra molaridad gravimétrica. Durante todo este capítulo hemos usado molaridad gravimétrica (molalidad) como la unidad de concentración para definir las constantes de equilibrio y los estados estándar. Por otra parte, en los capítulos en los que solamente se trata con problemas que requieren constantes de equilibrio, expresamos las concentraciones como molaridad. Esto se hace únicamente por conveniencia, ya que no se introduce un error apreciable. Tratándose de concentraciones bajas, cuando se requieren cálculos de equilibrio con concentraciones, la molaridad y la molalidad son prácticamente iguales. Por ejemplo, un litro de disolución que contiene 10.05 g de NaCl es 0.172*M* y 0.173*m*.

PROBLEMAS

Use la frecuencia electromotriz que aparece en el apéndice.

1. Calcule el voltaje necesario para depositar a 25°C el metal correspondiente de las siguientes disoluciones: *(a)* $AgNO_3$ 0.01*m*; *(b)* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 5*m*; *(c)* $CuSO_4$ $10^{-4}m$; *(d)* $Ni(No_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.003*m*.

Considérese en cada caso que el oxígeno se desprende a 1 atm en el ánodo de una disolución acuosa neutra. *Resp. (a)* 0.132 voltios.

2. ¿Cuánto tiempo será necesario para depositar 0.100 g de cada uno de los metales de las siguientes disoluciones, si se usa una corriente de 5.00 amp? *(a)* $CuSO_4$ 1*m*; *(b)* $Pb(NO_3)_2$ 0.01*m*; *(c)* $TiCl_2$ fundido; *(d)* $NiCl_2$ 1*m*.

3. Calcular la constante de equilibrio de la reacción de cinc con los iones siguientes: *(a)* Cs^+; *(b)* Pb^{+2}; *(c)* Cu^{+2}; *(d)* Ag^{+1}. *Resp. (b)* 2×10^{21}.

4. ¿Cuál será el voltaje producido con una batería que se construye con un electrodo de

hidrógeno sumergido en ácido nítrico 1 molal y un electrodo de plata en una disolución concentrada de AgI($K_{ps} = 1.0 \times 10^{-16}$)?

5. En el problema 4, si el electrodo de hidrógeno estuviera sumergido en una disolución molal de ácido acético ($K_I = 1.8 \times 10^{-5}$). ¿Cuál sería el voltaje desarrollado?

Resp. 0.47 voltios.

6. Si se oxida ion ferroso a ion férrico mediante el ion permanganato en disolución ácida, ¿cuál será la concentración en el equilibrio del ion ferroso si las concentraciones finales de los iones son $(H^+) = 0.10$; $(Mn^{+2}) = 1$; $(MnO_4^-) = 10^3$; $(Fe^{+3}) = 1$? Considerar $(H_2O) = 1$, de acuerdo con nuestras convenciones.

7. A qué concentración debe diluirse el ion Li^+ en la media pila de $Li(s)/Li^+$ para tener la fuerza electromotriz igual a la de la media pila de $Na(s)/Na^+$ bajo condiciones estándar?

8. Calcúlese el cambio en energía libre a 25°C para la reacción de la pila

$$Ca + Cu^{+2} = Ca^{+2} + Cu$$

bajo condiciones estándar El cambio de entalpia en esta reacción es −145.6 kcal. ¿A qué temperatura será el cambio de energía libre *teóricamente* igual a cero bajo condiciones estándar de concentración?

9. Calcúlese la concentración a la que un ion con una sola carga con el mismo ΔG_f° que el Cu^{+2} tendría el mismo $\mathcal{E}_r^\circ$ que el Cu^{+2} (1 *m*) en la pila $Cu(s)/Cu^{+2}//H^+/H_2(g)$.

10. Calcúlese la concentración a la que la media pila $Cu(s)/Cu^+$ tiene la misma fuerza electromotriz que el $Cu(s)/Cu^{+2}$ (1 *m*).

11. El cambio en entropia bajo condiciones estándar es −15.3 cal-grado^{-1} para la pila con la reacción

$$Li(s) + Cs^+ \rightarrow Li^+ + Cs(s)$$

Calcúlese el cambio de entalpia bajo condiciones estándar.

12. Calcúlese la fuerza electromotriz de la pila con la reacción

$$Au(s) + \tfrac{3}{2}Cl_2(g) + Cl^- = AuCl_4^-$$

cuando la presión del cloro gaseoso es 2 atm pero todos los otros componentes están en el estado estándar. (Supóngase que $n = 3$.)

13. En la pila que tiene la reacción $Zn(s) + Ca^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Ca(s)$, el cambio de entropia es −12.3 cal grado^{-1} bajo condiciones estándar. Calcule el cambio en entalpia bajo condiciones estándar. ¿Suponiendo el comportamiento ideal, a qué concentración del Zn^{+2} cambiará la entropia a cero?

14. Calcúlese el voltaje de la pila con la reacción completa $Mg(s) + F_2$ (2 atm) = Mg^{+2} ($m = 1$) + $2F^-$ ($m = 0.1$).

Las reacciones de los electrodos son

$$Mg(s) \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$$

y

$$2F^- \rightarrow F_2(g) + 2e^-$$

15. Partiendo de los datos

$$Cr(s) = Cr^{+3} + 3e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = 0.74$$
$$Cr^{+2} = Cr^{+3} + 1e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = 0.40$$

calcule $\mathcal{E}^\circ$ para la reacción de media pila

$$Cr(s) = Cr^{+2} + 2e^-$$

Resp. $\mathcal{E}^\circ = +0.91$.

16. Dados los datos

$$\begin{aligned} Ag &= Ag^+ + e^- & \mathcal{E}^\circ &= -0.7995 \\ Ag^+ &= Ag^{+2} + e^- & \mathcal{E}^\circ &= -1.91 \end{aligned}$$

Calcule el $\mathcal{E}^\circ$ para la reacción de media pila

$$Ag = Ag^{+2} + 2e^-$$

17. El ΔG° para la reacción

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl_{(s)}$$

es -13.33 kcal. Partiendo de los datos dados en el problema anterior calcule $\mathcal{E}^\circ$ para la reacción media pila

$$Ag + Cl^- = AgCl_{(s)} + e^-$$

18. Dados los datos

	$\mathcal{E}^\circ$
$2OH^- + Cl^- = ClO^- + H_2O + 2e^-$	-0.94
$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$	-1.36

Calcule $\mathcal{E}_r^\circ$ y ΔG° para la reacción

$$2OH^- + Cl_2 = Cl^- + ClO^- + H_2O$$

Repita estos cálculos con los siguientes datos:

	$\mathcal{E}^\circ$
$2OH^- + \frac{1}{2}Cl_2 = ClO^- + H_2O + e^-$	$-.52$
$Cl^- = \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$	-1.36

19. De los datos dados por las dos últimas medias pilas del problema 18, calcúlese el $\mathcal{E}^\circ$ para las medias pilas

$$2OH^- + Cl^- = ClO^- + H_2O + 2e^-$$

20. De los datos

	$\mathcal{E}^\circ$
$Ca(s) = Ca^{+2} + 2e^-$	$+2.87$
$2OH^- + Ca(s) = Ca(OH)_2(s) + 2e^-$	3.02

Calcule K_{ps} $Ca(OH)_2$.

17

Reacciones de Oxidación-Reducción

En el capítulo 16 tratamos los aspectos termodinámicos del equilibrio de oxidación-reducción y los métodos electroquímicos mediante los cuales se determinan las constantes de equilibrio. En este capítulo haremos aplicaciones prácticas: la estequiometría de reacciones de redox (es decir, oxidación-reducción); los usos de tales reacciones en química analítica; y los mecanismos mediante los cuales se efectúan dichas reacciones.

ECUACIONES REDOX

Es sencillo ajustar las ecuaciones de redox al poseer una tabla completa de ecuaciones de media celda (pág. 466). Sin embargo, no siempre se dispone de tales tablas. Por lo tanto, consideremos lo que debemos saber para ajustar una ecuación de redox.

Método de la media pila. Para ajustar ecuaciones de redox, no necesitamos valores $\mathcal{E}^\circ$, sino que se precisa ajustar ecuaciones de media pila. Siempre podemos determinar las ecuaciones de media pila *(o el par)* si conocemos los principales productos y reactivos. Por ejemplo, supongamos que debemos ajustar la ecuación

$$H^+ + MnO_4^- + Fe^{+2} = Fe^{+3} + Mn^{+2}$$

Esta ecuación sin ajustar incluye dos ecuaciones de media pila; en una de ellas, el ion permanganato es convertido en ion manganeso; en la segunda, el ion ferroso se transforma en ion férrico. El procedimiento más convincente para ajustar ecuaciones de redox requiere trabajar primero separadamente con cada ecuación de media pila, como si fuera una reacción química incluyendo electrones. Para obtener la ecuación final, sumamos las dos ecuaciones de media pila después de cambiar los coeficientes, de tal manera que se cancele el número de electrones. (Este procedimiento parece implicar que los electrones sean producidos en la reacción de redox y viajen, a través de la disolución desde el agente reductor hasta

las especies reducidas. Esto no es cierto; debemos considerar los pasos individuales del ajuste de estas ecuaciones como un medio para obtener la respuesta final, más que un mecanismo relacionado con la situación física.)

Usemos la siguiente reacción que ilustra el procedimiento estándar para ajustar ecuaciones de redox.

1. Escribir el reactivo y los productos de la media pila:

$$MnO_4^- = Mn^{+2}$$

2. Ajustar el número de átomos incluidos de la siguiente manera: añadir iones hidrógeno y agua a cualquier miembro de la ecuación, si la reacción se produce en una disolución ácida. Añadir iones oxhidrilo y agua a cualquier miembro de la ecuación, si la reacción ocurre en una disolución básica.

Esto puede hacerse en dos pasos. Primero, ajustando los átomos de oxígeno, añadiendo cuatro moléculas de agua al segundo miembro de la ecuación

$$MnO_4^- = Mn^{+3} + 4H_2O$$

Dicha ecuación aún no está balanceada, pero podemos lograrlo añadiendo protones al primer miembro; esto es,

$$8H^+ + MnO_4^- = Mn^{+2} + 4H_2O$$

3. Efectuar un ajuste de cargas añadiendo electrones al primer o segundo miembro. En la ecuación anterior, hay dos cargas positivas en el segundo miembro y un total de siete cargas positivas en el primero:

$$5e^- + 8H^+ + MnO_4^- = Mn^{+2} + 4H_2O$$

Ahora tenemos ajustada la ecuación de media pila para los iones permanganato y manganeso.

Cuando aplicamos los pasos 1, 2 y 3 para obtener la otra ecuación de media pila, encontramos

$$Fe^{+2} = Fe^{+3} + e^-$$

Si multiplicamos ambos miembros de esta ecuación por 5, producimos en ella el mismo número de electrones, condición necesaria en la reacción del ion permanganato; podemos sumar las dos ecuaciones y obtener

$$8H^+ + MnO_4^- + 5Fe^{+3} = Mn^{+2} + 5Fe^{+3} + 4H_2O$$

Para asegurarnos de que entendimos este procedimiento, resolvamos unos cuantos ejemplos.

Problema de ejemplo 1: Ajustar la ecuación para la oxidación del ion ferroso a ion férrico por el ion dicromato ($Cr_2O_7^{-2}$) en disolución ácida. El ion dicromato en estas condiciones da Cr^{+3}.

Primero, indicar los reactivos y productos para el par iónico dicromato crómico.

$$Cr_2O_7^{-2} = Cr^{+3}$$

Luego efectuar un ajuste de átomos añadiendo agua en el miembro derecho y H^+ en el miembro izquierda:

$$14H^+ + Cr_2O_7^{-2} = 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

Finalmente, ajustar la carga. Dado que hay seis cargas positivas en el segundo miembro y doce cargas positivas en el primero, añadamos seis electrones en el primero, para obtener la ecuación ajustada de la media celda:

$$6e^- + 14H^+ + Cr_2O_7^{-2} = 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

La combinación de esta ecuación con la del par ferroso-férrico (después de multiplicada por 6) da la ecuación ajustada:

$$6Fe^{+2} + 14H^+ + Cr_2O_7^{-2} = 2Cr^{+3} + 6Fe^{+3} + 7H_2O$$

Problema de ejemplo 2: Ajustar la ecuación

$$H_2C_2O_4 + H_2O_2 = H_2O + CO_2$$

Primero, separar las dos ecuaciones de media pila. Una de ellas incluye la producción de CO_2 a partir de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$ la otra incluye la producción de agua a partir de piróxido. Los tres pasos necesarios para el ajuste de las ecuaciones para el ácido oxálico son:

$$H_2C_2O_4 = CO_2$$
Ajuste de carga: $H_2C_2O_4 = 2CO_2 + 2H^+$
Ajuste atómico: $H_2C_2O_4 = 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$

Los pasos en el ajuste del par de ecuaciones para el peróxido son

$$H_2O_2 = H_2O$$
Ajuste atómico: $2H^+ + H_2O_2 = 2H_2O$
Ajuste de carga: $2e^- + 2H^+ + H_2O_2 = 2H_2O$

Combinando estas dos ecuaciones, obtenemos

$$H_2C_2O_4 + H_2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$$

Método del número de oxidación. Una vez que se ha adquirido habilidad para ajustar ecuaciones de redox, no es necesario utilizar cada uno de los pasos mencionados en el procedimiento anterior para obtener una ecuación ajustada; en vez de esto, se puede empezar con la ecuación total sin ajustar y simplemente añadiendo coeficientes, siempre que se proceda en una forma sistemática. El acercamiento sistemático más fácil incluye el uso de números de oxidación, aunque

se *debe* recordar que su empleo constituye un concepto artificial, viene a ser como una ayuda de contabilidad. Este no corresponde a una carga real del átomo, sino a una carga introducida para asegurar la conservación de la misma. Esto no conducirá a interpretaciones erróneas, siempre que sea usado de esta manera.

Ilustremos este método trabajando otra vez con la ecuación que describe la oxidación del ion ferroso por el ion permanganato en disoluciones ácidas. La ecuación sin ajustar es:

$$H^+ + \overset{+7}{MnO_4^-} + \overset{+2}{Fe^{+2}} = \overset{+3}{Fe^{+3}} + \overset{+2}{Mn^{+2}}$$

$$\uparrow 5e^- \qquad \downarrow 1e^-$$

En esta ecuación, no solamente hemos indicado los productos y los reactivos, sino también los números de oxidación para los átomos que sufren cambio sustancial en la reacción. Además, hemos indicado la pérdida o la ganancia aparentes de electrones de esos átomos cuando se produce la reacción. Si no vamos a producir electrones libres, debemos tener primero cinco iones Fe^{+2}, para dar los cinco electrones aceptados por el ion permanganato. Esto cambia la ecuación inicial a:

$$H^+ + MnO_4^- + 5Fe^{+2} = 5Fe^{+3} + Mn^{+2}$$

Después de hacer la cuenta para el ajuste de electrones en el primer miembro de la ecuación, hacemos los cambios correspondientes en el segundo. El siguiente paso completa el ajuste de átomos. Generalmente, se trabaja mejor cuando consideramos primero los átomos de oxígeno. Hay cuatro átomos de oxígeno en el miembro izquierdo y ninguno en el derecho. En estas ecuaciones, los oxígenos adicionados siempre aparecen como iones oxhidrilo o moléculas de agua. Debido a que esta reacción ocurre en una disolución ácida, podemos añadir solamente agua para efectuar el ajuste de los átomos de oxígeno. Entonces,

$$H^+ + MnO_4^- + 5Fe^{+2} = 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 4H_2O$$

Hemos ajustado esta ecuación para todos los átomos excepto el de hidrógeno; este ajuste final puede completarse si añadimos ocho iones hidrógeno en el primer miembro

$$8H^+ + MnO_4^- + 5Fe^{+2} = 5Fe^{+3} + Mn^{+2} + 4H_2O$$

Debido a que se incluyen muchos pasos, siempre es conveniente rectificar la ecuación final, para ver si es concordante con las conservaciones de carga y de átomos.

Problema de ejemplo 3: Ajustar la ecuación de la oxidación del ion cloruro por ion permanganato en una disolución ácida.

En disolución ácida, el ion permanganato es reducido a ion manganoso. El ion cloruro, al oxidarse, puede dar varios productos; en este caso particular, el producto es cloro gaseoso. Los pasos son:

Conocido:
$$H^+ + \overset{+7}{MnO_4^-} + \overset{-1}{Cl^-} = \overset{0}{Cl_2} + \overset{+2}{Mn^{+2}}$$
(MnO_4^-: $\uparrow 5e^-$; Cl^-: $\downarrow 1e^-$)

Ajuste e^-:
$$H^+ + MnO_4^- + 5Cl^- = \tfrac{5}{2}\,Cl_2 + Mn^{+2}$$

Cont. ajuste e^-:
$$H^+ + 2MnO_4^- + 10Cl^- = 5Cl_2 + 2Mn^{+2}$$

Ajuste de átomos de oxígeno:
$$H^+ + 2MnO_4^- + 10Cl^- = 5Cl_2 + 2Mn^{+2} + 8H_2O$$

Cont. ajuste de átomos:
$$16H^+ + 2MnO_4^- + 10Cl^- = 5Cl_2 + 2Mn^{+2} + 8H_2O$$

Lo importante de este ejemplo consiste en que, después de ajustar los electrones, encontramos un coeficiente fraccionario en la ecuación. El cual eliminamos multiplicando por 2 la ecuación en el tercer paso.

Problema de ejemplo 4: Ajustar la ecuación para la oxidación del ácido oxálico por el permanganato de potasio en una disolución ácida.

El procedimiento para ajustar es:

Conocido:
$$H^+ + \overset{+7}{MnO_4^-} + \overset{+3}{H_2C_2O_4} = \overset{+4}{CO_2} + \overset{+2}{Mn^{+2}}$$
(MnO_4^-: $\uparrow 5e^-$; $H_2C_2O_4$: $\downarrow 2e^-$)

Balance e^-:
$$H^+ + 2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 = 10CO_2 + 2Mn^{+2}$$

Balance de átomos:
$$6H^+ + 2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 = 10CO_2 + 2Mn^{+2} + 8H_2O$$

Lo importante de este ejemplo es que la molécula del ácido oxálico contiene dos átomos de carbono los cuales son oxidados. Por eso, aunque cada átomo de carbono pierde solamente un electrón, la molécula completa pierde dos.

Problema de ejemplo 5: Ajustar la ecuación para la oxidación del ion sulfito por ion permanganato en una disolución ligeramente básica. Bajo estas condiciones el ion permanganato es reducido a bióxido de manganeso. Dado que el átomo de azufre en el ion sulfito está en el estado de oxidación de +4, es razonable suponer que el átomo de azufre es llevado al estado de oxidación de +6, es decir, al ion sulfato; en consecuencia, podemos escribir:
$$\overset{+7}{MnO_4^-} + \overset{+4}{SO_3^{-2}} = \overset{+6}{SO_4^{-2}} + \overset{+4}{MnO_2}$$
(MnO_4^-: $\uparrow 3e^-$; SO_3^{-2}: $\downarrow 2e^-$)

Del ajuste de electrones, obtenemos
$$2MnO_4^- + 3SO_3^{-2} = 3SO_4^{-2} + 2MnO_2$$

Ahora tenemos uno o más átomos de oxígeno a la izquierda que a la derecha. Esto puede ser solucionado añadiendo un ion oxhidrilo al miembro de la derecha y uno de hidrógeno al de la izquierda:
$$H^+ + 2MnO_4^- + 3SO_3^{-2} = 3SO_4^{-2} + 2MnO_2 + OH^-$$

Sin embargo, debemos recordar que esta reacción ocurre en disolución básica; en consecuencia,

cualquier ion hidrógeno presente reacciona inmediatamente con el ion oxhidrilo para formar agua. Por lo tanto, escribimos la ecuación de la siguiente manera:

$$HOH + 2MnO_4^- + 3SO_3^{-2} = 3SO_4^{-2} + 2MnO_2 + 2OH^-$$

Problema de ejemplo 6: Ajustar la ecuación

$$FeCr_2O_4 + K_2CO_3 + O_2 = Fe_2O_3 + K_2CrO_4 + CO_2$$

El O_2 definitivamente está experimentando un cambio en el número de oxidación; el hierro y/o los átomos de cromo están también experimentando un cambio en el número de oxidación. Realmente, *podemos usar cualquier interpretación,* siempre y cuando seamos precisos. Para ilustrar esto consideremos que los números de oxidación del hierro y el cromo son los indicados a continuación:

$$\underbrace{\overset{0}{Fe}\ \overset{+4}{Cr_2}}_{\substack{\downarrow\ \ \downarrow \\ 3e\ (2\times 2)e^- \\ 7e^-}}\ O_4 + K_2\overset{+4}{C}O_3 + \underbrace{\overset{0}{O_2}}_{\substack{\uparrow \\ 4e^-}} = Fe_2\overset{+3}{O_3} + K_2\overset{+6}{Cr}O_4 + \overset{+4}{C}O_2$$

Entonces, en este proceso, encontramos que la "molécula" $FeCr_2O_4$ pierde un total de siete electrones, mientras que cada molécula de oxígeno gana cuatro electrones. Efectuamos un ajuste de los electrones usando 4 como el coeficiente para $FeCr_2O_4$, 7 para el coeficiente del oxígeno, y 2 y 8 para los compuestos Fe_2O_3 y K_2CrO_4, respectivamente. Se requieren coeficientes de 8 para el K_2CO_3 y CO_2 para obtener un ajuste del oxígeno. La ecuación final es:

$$4FeCr_2O_4 + 8K_2CO_3 + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 8K_2CrO_4 + 8CO_2$$

Esta forma de asignar números de oxidación no es única. Podríamos también suponer que el hierro no experimenta cambio en el número de oxidación y que está originalmente en el estado de oxidación +3. Esta suposición requiere que el estado de oxidación inicial del cromo sea 2.5, y conduce a la ecuación

$$\underbrace{\overset{+3}{Fe}\ \overset{+2.5}{Cr_2}\ O_4}_{\substack{\downarrow \\ 7e^-}} + K_2CO_3 + \underbrace{\overset{0}{O_2}}_{\substack{\uparrow \\ 4e}} = Fe_2O_3 + K_2\overset{+6}{Cr}O_4 + CO_2$$

Otra vez, para ajustar los electrones, debemos tener los coeficientes de 4 y 7 para el $FeCr_2O_4$ y O_2, respectivamente. El subsecuente ajuste de átomos conduce, como es de esperar, a la misma ecuación que obtuvimos cuando supusimos que el estado de oxidación inicial del hierro fue 0, mientras para el cromo fue 4. Estos resultados hacen resaltar que el número de oxidación es un recurso conveniente de contabilidad en vez de una carga real.

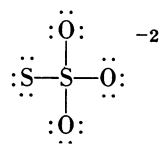
Problema de ejemplo 7: El ácido sulfúrico reacciona con la sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, para formar anhídrido carbónico, anhídrido sulfuroso y agua. A continuación, indicamos la ecuación sin ajustar:

$$\underbrace{\overset{0}{C_{12}}}_{\substack{\downarrow \\ (12\times 4)e^-}}\ \overset{+1}{H_{22}}\ \overset{-2}{O_{11}} + \underbrace{H_2\overset{+6}{S}O_4}_{\substack{\uparrow \\ 2e^-}} = \overset{+4}{C}O_2 + \overset{+4}{S}O_2 + H_2O$$

También hemos indicado un conjunto que incluye números de oxidación para cada uno de los átomos. (Encontramos aquí que los átomos de carbono en la sacarosa tienen el mismo número de oxidación que los del carbono, del diamante o del grafito; esto es ilógico si asociamos el número de oxidación con una carga real de un átomo). Concluimos que en la reacción cada átomo de carbono pierde cuatro electrones, y cada molécula de sacarosa pierde un total de 48 electrones. Solamente se puede obtener un ajuste de electrones si combinamos cada molécula de sacarosa con 24 de ácido sulfúrico, cada una de las cuales gana dos electrones. De aquí en adelante, el procedimiento es estándar y obtenemos, como ecuación final,

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 24H_2SO_4 = 12CO_2 + 24SO_2 + 35H_2O$$

Además de los casos anteriores, en donde todos los átomos oxidados tuvieron el mismo estado de oxidación, encontramos otros en los cuales dos átomos del mismo elemento en una molécula dada tienen diferentes estados de oxidación. Por ejemplo, la estructura del ion tiosulfato $S_2O_3^{-2}$ es



Por eso, el $S_2O_3^{-2}$ es un análogo del ion sulfato, en el cual uno de los átomos de oxígeno está remplazado por un átomo de azufre. Para el ion sulfato, el estado de oxidación del azufre es bastante claro. El oxígeno es el elemento más electronegativo en el ion SO_4^{-2}; por consiguiente, en todos sus enlaces con azufre asignamos el par compartido al oxígeno. Esto significa que en este proceso imaginario el átomo del azufre es despojado de sus electrones exteriores, y el estado de oxidación del azufre es +6. Para el ion tiosulfato, la situación es más compleja. El electrón en los enlaces azufre-oxígeno es adjudicado al oxígeno. Para los enlaces azufre-azufre, de acuerdo con las reglas (pág. 126) adjudicamos un electrón del par compartido al átomo central y el otro electrón al átomo de azufre exterior. Como resultado, el átomo de azufre central aparentemente tiene un electrón en su capa externa y una carga adjudicada (número de oxidación) de +5. El átomo externo del azufre, aparentemente, tiene siete electrones en su capa exterior; en consecuencia, su número de oxidación es −1. *El número de oxidación promedio* para el azufre en este compuesto es

$$\frac{+5 - 1}{2} = 2$$

Se obtiene el mismo resultado aun si no conocemos la estructura del ion. El ion, $S_2O_3^{-2}$; tiene tres átomos de oxígeno en el estado de oxidación −2, contribuyendo una "carga" de −6. Para que la "carga" del ion total sea −2, la de los átomos de azufre debe ser +4 *en total*, o +2 en cada uno.

El ion tiosulfato reacciona con yodo libre, para formar yodo y ion tetrationato. La ecuación ajustada para esta reacción es

$$\overset{+2}{\underset{\downarrow}{2S_2O_3^{-2}}} + \overset{0}{\underset{\uparrow}{I_2}} = \overset{+2.5}{S_4O_6^{-2}} + \overset{-1}{2I^-}$$

$$1e \qquad 2e$$

Lo importante es que, *como el concepto de número de oxidación es un artificio* concebido para guiarnos en el ajuste de las ecuaciones de oxidación-reducción, ocasionalmente encontramos que a los átomos se les *asignan* cargas fraccionarias.

Autooxidación-reducción. Para muchos de los átomos de la tabla periódica, hay más de dos estados de oxidación comunes. Si un determinado átomo está en un estado de oxidación intermedio, puede ser tanto oxidado como reducido: entonces puede ocurrir autooxidación-reducción. Es decir, uno de estos átomos puede ser oxidado mientras que el otro es reducido.

El peróxido de hidrógeno experimenta una autooxidación-reducción cuando se descompone para formar oxígeno y agua. Desde el punto de vista oxidación y reducción, explicamos esta reacción de la siguiente manera: En el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, el átomo de oxígeno está en el estado de oxidación de -1. En esta descomposición, una molécula de peróxido de hidrógeno reacciona con otra molécula de peróxido de hidrógeno de tal manera que un conjunto de átomos de oxígeno pierde electrones y los otros los ganan; esto da las ecuaciones

$$\overset{-1}{\underset{\downarrow}{H_2O_2}} + \overset{-1}{\underset{\uparrow}{H_2O_2}} = \overset{-2}{2H_2O} + \overset{0}{O_2}$$

$$2e \qquad 2e$$

ó

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

También ocurre autooxidación-reducción con el ion hipoclorito, ClO^-. En este ion, el átomo de cloro está en el estado de oxidación de $+1$, el cual es un intermediario entre los estados de oxidación extremos del cloro. Es posible tanto oxidación como reducción, y se efectúa una reacción para formar ion clorato y ion cloruro. La ecuación ajustada para esta reacción es

$$\overset{+1}{\underset{\downarrow}{ClO^-}} + 2\overset{+1}{\underset{\uparrow}{ClO^-}} = 2Cl^- + ClO_3^-$$

$$4e \qquad 2e$$

ó

$$3ClO^- = 2Cl^- + ClO_3^-$$

En algunas moléculas, es posible tener una oxidación-reducción intramolecular. Para el clorato de potasio, $KClO_3$ el cloro se halla en estado de oxidación $+5$ (el número de oxidación puede tanto aumentar como disminuir), y el átomo de oxígeno está en el estado de oxidación de -2 (el número de oxidación puede solamente

aumentar). De este modo tenemos la posibilidad de que el átomo de cloro gane electrones y que el de oxígeno los pierda. Esto sucede de la manera siguiente:

$$\underset{\uparrow\ 6e}{KCl}\quad \underset{\downarrow\ 6e}{O_3} = KCl + \tfrac{3}{2}O_2$$

ó

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

APLICACIONES ANALITICAS DE LAS REACCIONES REDOX

Valoraciones cuantitativas. Las aplicaciones analíticas de las reacciones de redox son tan numerosas como las reacciones ácido-base. Por ejemplo, puede determinarse la cantidad de hierro en un mineral usando la reacción

$$14H^+ + Cr_2O_7^{-2} + 6Fe^{+2} = 6Fe^{+3} + 2Cr^{+3} + 7H_2O$$

Se disuelve la muestra que va a ser analizada, se convierte en ion ferroso, y se valora con una disolución de dicromato. Esto, por supuesto, requiere que la reacción se efectúe en forma completa rápidamente, y que tengamos alguna manera de saber cuándo todo el ion ferroso es convertido en ion férrico.

Si una disolución es aproximadamente 6 molar en ion ferroso, requiere 50 ml de disolución 1 molar de dicromato para valorar 50 ml de la disolución de hierro. Con cada adición de dicromato a la disolución de hierro, se establece el equilibrio, por lo tanto, la tendencia para los iones ferroso a ceder electrones está equilibrada por la tendencia también a cederlos por parte de los iones crómicos. Aunque el par ferroso-férrico es equilibrado por el par crómico-dicromato durante el proceso de esta valoración, el par ferroso-férrico puede sufrir una reacción con otras especies. La tendencia relativa a que tal reacción se efectúe a cualquier concentración de ion ferroso y férrico (o, equivalentemente, a cualquier concentración de ion crómico y dicromato) se determina por la ecuación de Nernst. En particular, para la reacción de ion ferroso con ion hidrógeno para formar hidrógeno elemental y ion férrico, podemos escribir

$$\mathcal{E}_r^x = -0.77 - 0.05914 \log \frac{(Fe^{+3})(H_2)^{1/2}}{(Fe^{+2})(H^+)}$$

Como $\mathcal{E}_r^x$ está relacionada con el cambio de la energía libre por la ecuación

$$\Delta G = -n\mathcal{F}\mathcal{E}_r^x$$

a mayor valor de $\mathcal{E}_r^x$ mayor será la fuerza directriz de la reacción.

Durante el proceso de la valoración, el valor de $\mathcal{E}_r^x$ que es una medida del poder oxidante de la disolución, cambia. Los valores de $\mathcal{E}_r^x$ se muestran en varias etapas

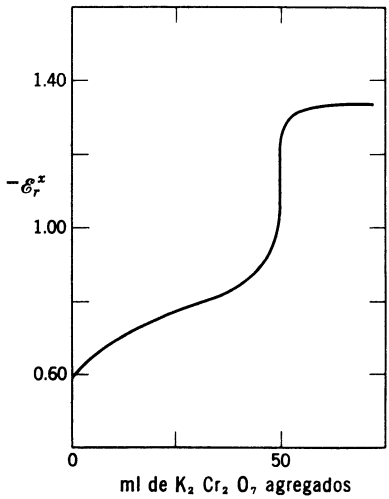


Fig. 1. Curva de valoración de redox.

de la valoración en la tabla 1. (Se supone que inicialmente hay mil veces tanto ion ferroso como ion férrico.) Los valores $\mathcal{E}_r^x$ contra mililitros de disolución de dicromato se representan en la fig. 1. Estas curvas de valoración son similares a las gráficas de pH contra mililitros de reactivos añadidos en la valoración ácido-base (pág. 426).

Durante la valoración, $\mathcal{E}_r^x$ la capacidad oxidante de la disolución aumenta desde la asociada con la disolución de hierro hasta la asociada con la de dicromato. (Los valores $\mathcal{E}^\circ$ para el par dicromato-crómico son -1.33 voltios.) Por otra parte, este aumento es más rápido en el punto final; aquí la adición de unas cuantas gotas de disolución de dicromato cambia el valor de $\mathcal{E}_r^x$ en unos 0.4 voltios.

Supongamos que en la disolución de hierro está presente una pequeña cantidad de X^{-2} y que X^{-2} puede perder electrones, como se indica en la ecuación

$$\underset{\text{azul}}{X^{-2}} = \underset{\text{rojo}}{X} + 2e^- \qquad \mathcal{E}_f^\circ = -1.1$$

En su forma reducida X^{-2} le da un color azul a la disolución, y en su forma oxidada X imparte a la misma un color rojo. Mientras que el valor de $\mathcal{E}$ para la disolución

TABLA 1. Valoración de 50 ml de $FeSO_4$ 6*M* con $K_2Cr_2O_7$ 1*M*

ml de $K_2Cr_2O_7$ añadidos	Fe^{+3}/Fe^{+2}	$\mathcal{E}_r^x$
0	10^{-3}	-0.59
25	1	-0.77
49	50	-0.87
49.9	500	-0.93
50.1	10^9	-1.30

sea mayor que -1.1 voltios, las especies principales constituirán la variedad azul; tan pronto como el valor $\mathcal{E}_r^x$ de la disolución es menor que -1.1 voltios, las especies principales formarán la variedad roja. Por eso, el X^{-2} presente inicialmente en la disolución de hierro hace la disolución azul. Este color azul persiste hasta el punto final; entonces, después de la adición de una o dos gotas de disolución de dicromato, X^{-2} cambia a X y el color de la disolución muda de azul a rojo. Especies tales como X son un *indicador* para una valoración de redox.

La existencia de gran variedad de indicadores de redox nos permite usar casi cualquier reactivo oxidante en trabajo analítico en redox. En algunos casos, sin embargo, los reactivos, por sí mismos, cambian de color durante la reacción y actúan como su propio indicador. Esto sucede en la reacción

$$8H^+ + MnO_4^- + 5Fe^{+2} = Mn^{+2} + 5Fe^{+3} + 4H_2O$$

El color del ion permanganato es tan intenso que, tan pronto como se encuentra en exceso, es decir, cuando se oxida todo el ion ferroso, la disolución se vuelve de color rosa: puede considerarse por ello que este ion actúa como indicador de sí mismo.

Equivalencia y normalidad. Al tratar de ácidos y bases, encontramos que el concepto de peso equivalente fue útil debido al hecho común de que en todas las reacciones ácido-base hay una pérdida de un ion hidrógeno por uno de los reactivos, el ácido, y una ganancia de un ion hidrógeno por el otro reactivo, el ion oxhidrilo. De manera similar, la base de todas las reacciones de oxidación-reducción es la pérdida *aparente* de electrones por uno de los reactivos y la ganancia *aparente* de electrones por el otro. Por eso parece natural definir un peso equivalente para una reacción de oxidación-reducción. Este peso equivalente *es el peso de material que cede o gana 1 mol de electrones en una reacción.* Para asegurarse de que esto está comprendido, consideremos la reacción entre el ion permanganato y ácido oxálico.

$$6H^+ + \overset{+7}{2MnO_4^-} + \overset{+3}{5H_2C_2O_4} = \overset{+4}{10CO_2} + \overset{+2}{2Mn^{+2}} + 8H_2O$$

$$\uparrow (2 \times 5)e^- \qquad \downarrow (5 \times 2)e^-$$

Podemos arreglar los coeficientes de tal manera que solamente 1 mol de electrones sea perdido o ganado por los iones o compuestos implicados. Entonces la ecuación pasa a ser

$$\tfrac{6}{10}H^+ + \tfrac{1}{5}MnO_4^- + \tfrac{1}{2}H_2C_2O_4 = CO_2 + \tfrac{1}{5}Mn^{+2} + \tfrac{8}{10}H_2O$$

Por lo tanto, ½ mol de $H_2C_2O_4$ es *equivalente* a 1 mol de electrones y reacciona con ⅕ mol de $KMnO_4$, el equivalente de 1 mol de electrones. Esta ecuación contiene la misma estequiometría que la ecuación original, y es igualmente una buena representación de los hechos. Tal como para ácidos y bases, la justificación para esta aproximación se basa en el hecho de que ahora un equivalente reacciona con un equivalente.

El peso equivalente depende de la reacción implicada en particular y no siempre es igual para el mismo compuesto. Por ejemplo, en una disolución ácida, el ion permanganato gana cinco electrones para formar ion manganoso; en consecuencia, en tales reacciones el peso equivalente es un quinto del peso molecular. En una disolución neutra o ligeramente básica, el ion

permanganato reacciona para formar MnO_2; por lo tanto, bajo estas condiciones, el ion permanganato gana tres electrones, así es que el peso equivalente es un tercio del peso molecular. Finalmente, en una disolución fuertemente básica, encontramos que el ion permanganato cambia a ion manganato con la ganancia aparente de un electrón, por lo que, en disoluciones básicas, el peso equivalente del permanganato de potasio es igual a su peso molecular.

Definimos la normalidad de una sustancia oxidante o reductora en una disolución acuosa de la siguiente manera:

$$\text{Normalidad} = \frac{\text{núm. de moles de electrones ganados o perdidos}}{\text{1 litro de disolución}}$$

Si multiplicamos la normalidad por el volumen usado, expresado en litros, obtenemos el número de equivalentes del agente oxidante (o reductor), es decir, el número de moles de electrones ganados (o perdidos). Este debe ser igual al número ganado (o perdido) por el otro reactivo. Así, para la reacción completa, el número de equivalente de agente oxidante debe ser igual al número de equivalentes del agente reductor, o

$$V_O N_O = V_R N_R$$

en donde N_O es la normalidad del agente oxidante, V_O es el volumen de esta disolución requerida para reaccionar completamente con el volumen, V_R, del agente reductor, el cual tiene una normalidad de N_R.

Problema de ejemplo 8: Una muestra de 0.2794 g de $Na_2C_2O_4$ requiere 40.17 ml de $KMnO_4$, 0.10*N* aproximadamente para que se efectúe la reacción completa. ¿Cuál será la normalidad exacta del $KMnO_4$?

Ante todo, calcúlese el peso de la fórmula del oxalato de sodio. Este resulta ser 134.00. En la reacción que ocurre en disolución ácida, 1 mol de oxalato de sodio es equivalente a 2 moles de electrones; en consecuencia, el peso equivalente es 67.00 g. Ahora calcúlese el número de equivalentes de oxalato de sodio presentes, de la siguiente manera:

$$\text{? eq. } Na_2C_2O_4 = 279.4 \times 10^{-3} \text{ gm } Na_2C_2O_4 \times \frac{1 \text{ eq.}}{67.00 \text{ gm}}$$

$$= 4.170 \times 10^{-3} \text{ eq.}$$

Los 40.17 ml de permanganato de potasio requeridos para reaccionar completamente con el oxalato de sodio contienen un número parecido de equivalentes. Por lo tanto, para la disolución de permanganato de potasio, podemos escribir

$$\frac{4.170 \times 10^{-3} \text{ eq. } KMnO_4}{(40.17) \times 10^{-3} \text{ litro de disolución}}$$

A partir de esto encontramos que 1 litro de disolución contiene 0.1038 equivalentes, o que la normalidad de la disolución es 0.1038. Si efectuáramos otras dos determinaciones que dieran los valores de 0.1045 y 0.1044, este último sería el mejor resultado; es decir, el que creemos que se acerca más al verdadero, la normalidad del permanganato de potasio sería el valor promedio de estas tres determinaciones, esto es,

	Desviación
0.1038	.0004
0.1045	.0003
0.1044	.0002
0.1042 Prom.	.0003 Prom.

El valor .0003 representa el promedio de las desviaciones

Problema de ejemplo 9: Una disolución de permanganato de potasio 0.1042*N* se usa para determinar el peso equivalente de una sustancia desconocida X. En este análisis, 0.2639 g de X se valoraron con 73.19 ml de permanganato de potasio. ¿Cuál es el peso equivalente de X?

El primer paso en este problema consiste en calcular cuántos equivalentes de permanganato de potasio reaccionaron:

$$73.19 \times 10^{-3}\,\text{litros} \times \frac{0.1042\ \text{eq. KMnO}_4}{\text{litro de disolución}} = 7.626 \times 10^{-3}\ \text{eq.}$$

Por lo tanto, la muestra X, contiene 7.626×10^{-3} equivalentes de agente reductor, o el peso de un equivalente es

$$\frac{263.9 \times 10^{-3}\ \text{gm X}}{7.626 \times 10^{-3}\ \text{eq.}} = \frac{34.60\ \text{gm}}{1\ \text{eq.}}$$

Si efectuamos otras dos determinaciones y obtenemos los valores de 34.81 y 34.76, el mejor resultado sería el promedio,

	Desviación
34.81	0.9
34.76	.04
34.60	.12
34.72 Prom.	.08 Prom.

MECANISMO DE LAS REACCIONES DE REDOX

Basándose en las reacciones de media pila, el mecanismo más sencillo de una reacción de redox implicaría una disociación del tipo

$$Fe^{+2} \rightarrow e^- + Fe^{+3}$$

con la formación de un electrón acuoso. Este electrón entonces podría apartarse de la disolución y adjuntarse por sí mismo a la sustancia que va a ser reducida. Aunque tal puede ser el caso en disoluciones de amoníaco líquido, definitivamente éste no es el caso para disoluciones acuosas.

Aun cuando una transferencia de electrones en que el electrón permanece por un tiempo en la disolución acuosa es completamente improbable, parece razonable que en algunas reacciones ocurra una transferencia directa de electrones entre el agente oxidante y el reductor. Consideremos, por ejemplo, la reacción

$$Fe(CN)_6^{-3} + MnO_4^{-2} \rightarrow MnO_4^- + Fe(CN)_6^{-4}$$

Tanto el átomo de manganeso como el de hierro están fuertemente unidos a los grupos óxido y cianuro. Cuando un ion manganato y un ion ferrocianuro en disolución "chocan", es probable que sea transferido un electrón de una especie a otra.

Muchas reacciones de redox implican una transferencia de átomos en vez de una de electrones. Esto sucede más fácilmente cuando los grupos unidos al anión o catión no lo están fuertemente. Considérese la reacción

$$Fe^{+3} + I^- \rightarrow Fe^{+2} + \tfrac{1}{2}I_2$$

Para ser prácticos acerca de esto, supongamos que los iones sodio y cloruro están siempre presentes. En este caso, los cationes en disolución pudieran contener uno o más iones cloruro en la capa de hidratación en lugar de moléculas de agua. Esto era de esperar debido a que el hierro forma un ion complejo con el ion cloruro. Entonces escribimos nuevamente la reacción:

$$Fe{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}^{+2} + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}}{:}^- \rightarrow \cdot Fe{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}^{+1} + \tfrac{1}{2}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{I}}}{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{I}}}{:}$$

Aquí hemos indicado el número de electrones alrededor de cada especie. (Para simplificar, en el caso del hierro, hemos indicado que no hay electrones alrededor del átomo en el estado de oxidación de $+3$.) El mecanismo de la oxidación-reducción podría explicarse mediante los siguientes pasos, ninguno de los cuales implica una transferencia de un electrón libre

$$Fe{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}^{+2} \rightarrow Fe\cdot^{+2} + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}$$

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}}{:}^- \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}^- + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}}{:}$$

$$\tfrac{1}{2}(:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{I}}{:} \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{I}}}{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{I}}}{:})$$

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}^- + Fe\cdot^{+2} \rightarrow \cdot Fe{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}^+$$

La primera de estas reacciones indica el rompimiento del enlace hierro-cloro con la formación de un átomo de cloro. La segunda reacción indica la eliminación de un electrón de ion yodo mediante el átomo cloro. Los átomos de yodo producidos de este modo se recombinan para formar yodo. El último paso representa la recombinación del ion cloruro, formado en la reacción anterior, con el ion ferroso. El resultado total es que hemos transformado al hierro desde el estado de oxidación de $+3$ al de $+2$ y transformado el ion yoduro desde el estado de oxidación de -1 a 0. Por eso no es necesario recurrir a una transferencia de electrones; puede completarse un cambio en el estado de oxidación mediante una transferencia de átomos.

PROBLEMAS

1. Completar y/o ajustar las siguientes ecuaciones:

   (*a*) $Br_2 + CO_3^{-2} + H_2O = Br^- + BrO_3^- + HCO_3^-$

   (*b*) Disolución ácida: $MnO_2 + Cl^- = Mn^{+2} + Cl_2$

   Resp. $4H^+ + MnO_2 + 2Cl^- = Mn^{+2} + Cl_2 + 2H_2O$

(c) Disolución ácida: $Cu + NO_3^- = NO + Cu^{+2}$

Resp. $8H^+ + 3Cu + 2NO_3^- = 3Cu^{+2} + 2NO + 4H_2O$

(d) Disolución ácida: $HgS + Cl^- + NO_3^- = HgCl_4^{-2} + S + NO$

(e) Disolución básica: $MnO_4^- + SO_3^{-2} = MnO_4^{-2} + SO_4^{-2}$

(f) Disolución ácida: $SO_5^{-2} + H_2O = SO_4^{-2} + H_2O_2$

(g) Medio no acuoso: $H_3PO_3 = H_3PO_4 + PH_3$

(h) Disolución básica: $P_4 = H_2PO_2^- + PH_3$

Resp. $P_4 + 3H_2O + 3OH^- = 3H_2PO_2^- + PH_3$

(i) No acuosa: $MnO_2 + KOH + O_2 = K_2MnO_4$

(j) Disolución ácida: $MnO_4^{-2} = MnO_4^- + MnO_2$

(k) No acuosa: $SiCl_4 + Na = Si + NaCl$

(l) Disolución ácida: $I_2 + NO_3^- = NO_2 + IO_3^-$

2. Calcular el peso equivalente de las siguientes sustancias si son usadas para proveer el agente oxidante o reductor en las ecuaciones indicadas: *(a)* MnO_2 en el problema 1*b*; *(b)* HNO_3 en el 1*c*; *(c)* Na_2SO_3 en el 1*e*; *(d)* $SiCl_4$ en el 1*k*; *(e)* I_2 en el 1*l*.

Resp. *(b)* 21.0 g/eq.

3. Una disolución de $KMnO_4$ fue estandarizada en disolución ácida con un alambre de hierro. El hierro se disolvió primero en HCl y convertido en $FeCl_2$, y esta disolución fue usada para la valoración (se requieren 0.523 g de alambre de hierro para reaccionar con 45.23 ml de $KMnO_4$). ¿Cuál es la normalidad de este $KMnO_4$?

4. Una disolución de $K_2Cr_2O_7$ fue estandarizada en disolución ácida con $Na_2C_2O_4$ (0.3754 g de $Na_2C_2O_4$ requieren 34.32 ml de $K_2Cr_2O_7$ para que se efectúe la reacción completa). ¿Cuál es la molaridad del dicromato de potasio?

5. Se necesitan 32.42 ml de una disolución $KMnO_4$ 0.1047*N* para valorar 1.032 g del agente reductor en disolución ácida. ¿Cuál es el peso equivalente del agente reductor? En disolución ácida el $KMnO_4$ se convierte a ion Mn^{+2}. *Resp.* 304.0 g/eq.

6. Se necesitan 32.42 ml de permanganato de potasio 0.1047*M* para valorar 1.032 g de agente reductor en disolución ácida. ¿Cuál es el peso equivalente del agente reductor?

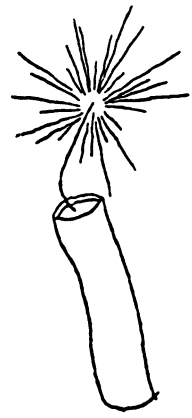
7. Para valorar una muestra de 0.374 g de alambre que lleva hierro se necesitaron 14.32 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0.1742*N*. (El alambre fue disuelto en ácido, el hierro fue convertido a Fe^{+2}. Supongamos que el otro material que contiene el alambre no reacciona con el dicromato de potasio.) ¿Cuál será el porcentaje de hierro en el alambre?

8. Si se efectúa una estandarización en el laboratorio, ¿cuál será la concentración de $H_2C_2O_4$ no oxidado cuando hemos añadido 40 ml de $KMnO_4$ 0.1000*N* a 80 ml de una disolución de $H_2C_2O_4$ 0.0500*N*? Supongamos que la (H^+) es 1 y que la presión del CO_2 es 1 atm. Calcular la concentración de $H_2C_2O_4$ cuando añadimos dos gotas adicionales de $KMnO_4$ (cada gota equivale a 0.05 ml). La ecuación de la media pila supuesta para el $H_2C_2O_4$ es

$$H_2C_2O_4 = 2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = 0.19$$

18

Cinética química



Si tenemos los datos termodinámicos necesarios, podemos calcular lo que ocurrirá cuando se mezclan dos reactivos. Tales cálculos muestran que si se descompone el N_2O_4 hasta NO_2 a temperatura ambiente y 1 atm, aproximadamente un quinto del N_2O_4, reacciona; cálculos semejantes prueban que, cuando el hidrógeno y el oxígeno reaccionan a temperatura ambiente, esencialmente toda la cantidad de reactivos se combinan para formar agua. Cuando intentamos comprobar experimentalmente los cálculos sobre el N_2O_4, encontramos que éste se descompone fácilmente para formar la cantidad calculada de NO_2. Una investigación similar de la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno demuestran que, completamente en contradicción con los cálculos termodinámicos, *no* se forma agua. Esta contradicción aparente queda explicada cuando recordamos que la termodinámica nos dice lo que debe ocurrir eventualmente. Si estamos dispuestos a esperar milenios para que el hidrógeno y el oxígeno se combinen, se formará la cantidad de agua calculada, pero esto ocurre tan lentamente que un experimento práctico no muestra la formación de agua. En contraste, el N_2O_4 se descompone casi instantáneamente aunque la tendencia termodinámica ($-\Delta G^\circ$) para esta descomposición es mucho menor que para la de la combinación del hidrógeno y el oxígeno con formación de agua. En general *no hay correlación entre la inestabilidad termodinámica y la velocidad de una reacción química.*

La velocidad de una reacción química está gobernada por factores estructurales o energéticos y no tan sólo especificada por las cantidades termodinámicas; de aquí que los estudios de las velocidades de reacción o *cinética química* proporcionen una técnica complementaria para examinar la química de una reacción. La cinética química no es aún tan completa como la termodinámica, pero se puede responder a muchas preguntas acerca de las velocidades de reacción, mediante las teorías modernas. El presente capítulo proporciona una introducción a estas teorías y muestra cómo sus técnicas conducen a una imagen más detallada de la química de la combinación de los halógenos con el hidrógeno.

VELOCIDADES DE REACCION

Velocidad instantánea. La velocidad de la reacción

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

se estudió casi al fin del siglo pasado. El procedimiento experimental fue sencillo. (La velocidad de esta reacción es enormemente lenta a temperatura ambiente, pero aumenta con la temperatura y puede medirse de 300° a 400° C). Se encerraron dentro de un matraz, a temperatura ambiente, cantidades conocidas de hidrógeno y yodo. Luego se calento el matraz a una temperatura constante mayor de 300° C y se determinó periódicamente la cantidad de HI formado, separando una muestra de los gases reaccionantes, enfriándola, y analizando HI, I_2 y H_2. En la fig. 1 se muestra una gráfica típica de los resultados.

Los únicos factores que afectan la velocidad de esta reacción son las presiones de HI, I_2, H_2 (a estas temperaturas todos son gases) y la temperatura. La temperatura se mantiene constante; durante el experimento sólo varían las presiones parciales. Una vez que están variando, la cantidad de HI producida en cada minuto cambia mientras continúa la reacción. Como puede verse en la fig. 1, la cantidad de HI producida en el intervalo $t_1 - 0$ es mayor que la cantidad producida en el intervalo igual de $t_3 - t_2$.

Para una descripción completa de la velocidad de esta reacción debemos especificar cómo cambia la velocidad de producción del HI al cambiar las presiones parciales de H_2, HI y I_2. Esta velocidad ordinariamente se expresa como el cambio por unidad de tiempo, y puede tener las dimensiones de moléculas por segundo, moléculas por hora, o moles por segundo. Así, en el intervalo $t_2 - t_3$, la velocidad es

$$\frac{N_3 - N_2}{t_3 - t_2}$$

siendo N_3 y N_2 el número de moléculas de HI presentes en t_3 y t_2.

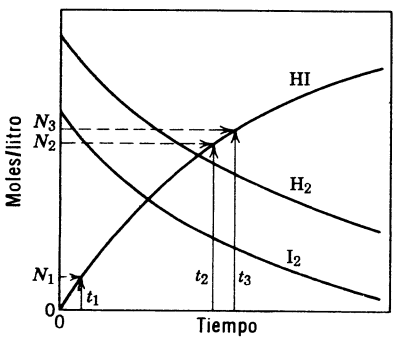


Fig. 1. Formación de HI a partir de $H_2 + I_2$.

Si hacemos el intervalo suficientemente pequeño, esta relación se aproxima a la pendiente de la curva en t_2, es decir, $(dN/dt)_{t=t_2}$. A esto se le llama *velocidad instantánea* de formación del yoduro de hidrógeno.

Orden de reacción. Ordinariamente, la velocidad instantánea de una reacción química es proporcional al producto de alguna potencia de las concentraciones de los reactivos. Específicamente, la velocidad de formación del HI está dada por una ecuación de la forma

$$\frac{d[\mathrm{HI}]}{dt} = k_{\mathrm{HI}}[\mathrm{H_2}]^n[\mathrm{I_2}]^m$$

en donde [HI] corresponde al número de moléculas de HI por cm^3, es decir, la concentración; k_{HI}, la *velocidad de reacción específica*, es una constante a una determinada temperatura; y $[H_2]$ y $[I_2]$ representan también concentraciones. Los valores de los exponentes n y m, determinan el *orden* de la reacción. Así, si $n = 1$, se dice que la reacción es de "primer orden" con respecto al hidrógeno; si $n = 2$, se dice que la reacción es "de segundo orden" con respecto al hidrógeno, etc. Para describir la reacción, especificamos tanto n como m. Así, si $n = 3$ y $m = 2$, decimos que la reacción es de tercer orden con respecto al hidrógeno y de segundo orden con respecto al yodo.

En algunas reacciones la expresión de velocidad instantánea implica potencias que no son números enteros. Por ejemplo, la formación de agua.

$$2\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} \rightarrow 2\mathrm{H_2O}$$

se describe por la expresión de velocidad

$$\frac{d[\mathrm{H_2O}]}{dt} = k_{\mathrm{H_2O}}\,[\mathrm{H_2}][\mathrm{O_2}]^{4/3}$$

Esta velocidad es del orden de cuatro tercios con respecto al oxígeno. Además de este tipo de complicación, algunas velocidades de reacción no pueden representarse por un conducto sencillo de las concentraciones de los reactivos y pueden implicar las concentraciones de los productos. Por ejemplo, la velocidad de formación del HBr a partir de H_2 y Br_2 está expresada por

$$\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = k_{\mathrm{HBr}}\,\frac{[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{3/2}}{[\mathrm{Br_2}] + \frac{1}{10}[\mathrm{HBr}]}$$

Velocidades en el punto de equilibrio. La velocidad de formación del yoduro de hidrógeno es de primer orden para el hidrógeno y de primer orden para el yodo; de aquí que esta velocidad esté representada por

$$\frac{d[\mathrm{HI}]}{dt} = k_{\mathrm{HI}}[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}] \equiv R_f$$

También se ha estudiado la descomposición del yoduro de hidrógeno en hidrógeno y yodo; esta velocidad es de segundo orden para el yoduro de hidrógeno, es decir, que corresponde a

$$\frac{d[\mathrm{HI}]}{dt} = k_{-\mathrm{HI}}[\mathrm{HI}]^2 \equiv R_r$$

Supóngase que realizamos un experimento en el que se mezclan el hidrógeno y el yodo dentro de un matraz y se les permite reaccionar hasta que llegan al equilibrio. Muy al principio, la única reacción que está ocurriendo es la formación del yoduro de hidrógeno ($R_r = 0$, $V_f \neq 0$). Sin embargo, tan pronto como se forman indicios de yoduro de hidrógeno, simultáneamente se efectúa la formación y descomposición del yoduro de hidrógeno. En las primeras etapas de la reacción, el término $[H_2][I_2]$ es mucho más grande que $[HI]^2$; de aquí que el número de moléculas de yoduro de hidrógeno formado, sea mayor que el número de las que se descomponen, por lo que hay un incremento neto en el número de moléculas de yoduro de hidrógeno que están dentro del matraz. A medida que continúa la reacción, sin embargo, $[H_2]$ y $[I_2]$ disminuyen al tiempo que se forma yoduro de hidrógeno y aumenta $[HI]^2$. Consecuentemente, R_f y R_r cambian como se muestra en la fig. 2. Una vez que R_r y R_f llegan a ser iguales, la velocidad de formación de yoduro de hidrógeno es igual a la velocidad de la descomposición. Esto significa que $[H_2]$, $[I_2]$ y [HI] ya no cambian con el tiempo. Como la cantidad de reactivos y productos no cambia con el tiempo, se ha alcanzado el equilibrio. El tipo de comportamiento indicado en la fig. 2 se encuentra para todo los tipos de reacciones, independientemente de lo complejas que sean.

En el punto de equilibrio se satisfacen las siguientes condiciones:

$$R_f = R_r$$

ó

$$k_{\mathrm{HI}}[H_2][I_2] = k_{-\mathrm{HI}}[\mathrm{HI}]^2$$

Esto puede transponerse para que dé

$$\frac{[\mathrm{HI}]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{k_{\mathrm{HI}}}{k_{-\mathrm{HI}}}$$

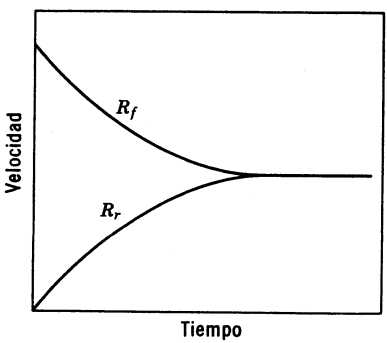


Fig. 2. Aproximación al equilibrio.

Pero este producto de las presiones es simplemente la constante de equilibrio para la reacción

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

Con esta comparación concluimos que las velocidades específicas de reacción k_{HI} y k_{-HI}, están relacionadas con la constante de equilibrio † por la ecuación

$$\frac{k_{HI}}{k_{-HI}} = K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R}$$

en donde ΔG° es el estándar termodinámico para el cambio de energía libre para la reacción (véase pág. 386).

Lo anterior es perfectamente general para todas las reacciones:

a) *Que en el punto de equilibrio las velocidades instantáneas directa e inversa son iguales.*

b) *La relación de la velocidad específica de la reacción con respecto a la de la inversa es la constante de equilibrio.*

Problema de ejemplo 1: Los estudios de la reacción $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$ muestran que la ecuación de la velocidad para la reacción directa es

$$R_f = \frac{d[C_6H_{12}]}{dt} = k_f[C_6H_6][H_2]$$

Esta relación también se cumple en el punto de equilibrio. ¿Cuál es la expresión de la velocidad para la reacción inversa?

De acuerdo con *(b)* antes mencionado:

$$\frac{k_f}{k_r} = K = \frac{[C_6H_{12}]}{[H_2]^3[C_6H_6]}$$

Esto puede transponerse dando

$$k_f[C_6H_6][H_2] = k_r \frac{[C_6H_{12}]}{[H_2]^2}$$

Como en el punto de equilibrio

$$R_f = R_r$$

y R_r debe ser igual a k_r multiplicada por el producto de las presiones, concluimos que

$$R_r = k_r \frac{[C_6H_{12}]}{[H_2]^2}$$

† Debe quedar claro que el estado estándar para esta constante de equilibrio se expresa en unidades de concentración, no de presión. Como no debe confundirse escribiremos K en vez de K_c en el resto de este capítulo.

TEORIA DE LA COLISION

Consideremos lo que debe suceder en una escala molecular para que ocurra la siguiente reacción

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

Si excluimos la descomposición del hidrógeno y el yodo en átomos, el primer requisito para la reacción es juntar las moléculas de H_2 y I_2. Como las moléculas gaseosas están en movimiento constante, esta "unión" de las de H_2 y I_2 es una colisión.

Colisiones en gases reales. ¿Cómo se puede calcular el número de colisiones? Como estamos tratando con gases reales, debemos reconocer que las moléculas mismas ocupan un lugar en el espacio. Para explicar esto y aún retener la simplicidad matemática del modelo de gas ideal, consideremos que las moléculas son puntos de masa, y supongamos que ocurre una colisión entre H_2-I_2 siempre que la distancia entre ellos sea menor que σ cm, en donde $\sigma = r_{H_2} + r_{I_2}$, es decir, la suma de los radios efectivos de las moléculas reaccionantes. Se usarán los siguientes símbolos.

$[H_2]$ = No. moléculas de H_2/cm^3
$[I_2]$ = No. moléculas I_2/cm^3
$\bar{c}_r$ = Velocidad relativa promedio de las moléculas de H_2 y I_2
V = Volumen del matraz

Alrededor de cada molécula de hidrógeno hay una esfera de influencia, de volumen $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$. Si el centro de una molécula de yodo está dentro de esta esfera, estará ocurriendo una colisión. En un instante dado el número de colisiones en progreso será

$$[H_2]\, V \tfrac{4}{3}\pi\sigma^3 \times [I_2]$$

Como $[H_2]\, V$ es el número total de moléculas de hidrógeno en el matraz, el primer factor es el volumen *total* de las esferas de influencia de hidrógeno. Si las moléculas de yodo están distribuidas homogéneamente dentro del matraz, entonces el número de las que están chocando es el producto del volumen total de las esferas de influencia de hidrógeno y $[I_2]$.

En un tiempo muy corto una colisión dada terminará con el alejamiento de la molécula de yodo de la esfera de influencia de hidrógeno. En promedio, la duración de las colisiones es $\sigma/\bar{c}_r$, el tiempo requerido por la molécula de yodo para recorrer una distancia σ. A partir de estas cantidades podemos calcular el número de colisiones por segundo,

$$\frac{\text{No. de colisiones}}{\text{Seg}} = \frac{\text{No. de colisiones en cualquier instante}}{\text{duración promedio de la colisión}} = \frac{[H_2]V\frac{4}{3}\pi\sigma^3[I_2]}{\sigma/\bar{c}_r}$$

o $[H_2][I_2]\,V\tfrac{4}{3}\pi\sigma^2\bar{c}_r$. Es costumbre referirse al número de colisiones por segundo en 1 cm^3 de gas; entonces en la ecuación anterior $V = 1$ cm^3.

La velocidad relativa promedio $\bar{c}_r$ cambia con la temperatura en una forma muy parecida a la de la velocidad promedio; esto es,

$$\bar{c}_r \approx \sqrt{\frac{kT}{\mu}}$$

en donde μ es una masa "promedio" de las moléculas que están chocando llamada *masa reducida*. Esta masa, μ, se puede calcular a partir de la ecuación que la define

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

en donde m_1 y m_2 son las masas de las moléculas que están chocando. Podemos escribir nuevamente la ecuación de choques como sigue:

$$\frac{\text{No. col./seg}}{\text{cm}^3 \text{ de gas}} \approx [H_2][I_2]\,\frac{4}{3}\pi\sigma^2\sqrt{\frac{kT}{\mu}} \equiv Z_0[H_2][I_2]$$

en donde Z_0 depende sólo de la temperatura. Esto tiene la misma forma que la expresión de velocidad.

$$\frac{d[HI]}{dt} = k_{HI}[H_2][I_2]$$

Para $[H_2] = [I_2] = 6 \times 10^{19}$ moléculas/cm^3 a 410°C, el número de colisiones por segundo en 1 cm^3 es $\sim 10^{29}$; el número de moléculas de HI formado es $\sim 10^{16}$. Así, sólo una fracción de las colisiones es efectiva para causar una reacción. Además, ya que k_{HI} se triplica cada 10° mientras que Z_0 disminuye ligeramente, esta fracción debe variar con la temperatura.

Factores estéricos. Para reaccionar, las moléculas no tan sólo deben chocar; también deben *chocar con la orientación apropiada*. De las dos colisiones presentadas en la fig. 3 es evidente que es más probable que reaccione la de la fig. 3*a* que la de la fig. 3*b*. Sólo una fracción, P_f, de todas las colisiones tiene la orientación apropiada; de aquí que escribamos

$$\frac{\text{núm. de colisiones (orientación apropiada)}}{\text{cm}^3\,\text{seg}} = P_f Z_0[H_2][I_2]$$

Aunque esta modificación ayuda, no es toda la respuesta. P_f podría ser posiblemente 10^{-3} o aún 10^{-6}, pero no variaría mucho con la temperatura. Por lo tanto, todavía se nos escapa la concordancia de la teoría con el experimento.

Energía de activación. Para reaccionar, las moléculas no sólo deben chocar con la orientación apropiada; también deben chocar *con la fuerza suficiente para romper*

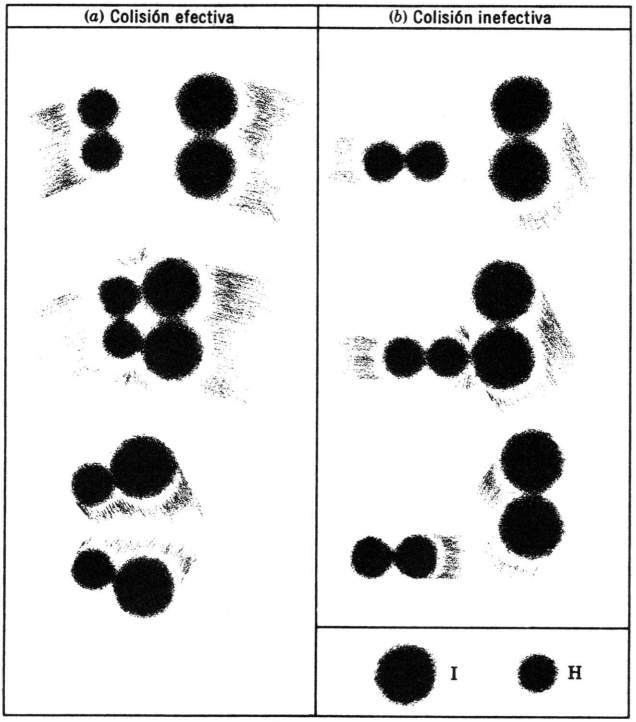


Fig. 3. Colisiones de moléculas de H_2 y I_2.

los enlaces que hay en las moléculas. Si la colisión en la fig. 3*a* es muy suave, la distancia HI nunca es lo suficientemente pequeña para que se forme un enlace estable y las moléculas H_2 y I_2 rebotan entre sí. Si la colisión es lo suficientemente violenta se produce una interpenetración de las nubes electrónicas del hidrógeno y el yodo; y la distancia hidrógeno-yodo llega a ser lo suficientemente pequeña para que se forme un enlace. En este evento, la molécula transitoria H_2I_2 se puede dividir ya sea para formar H_2 y I_2 ó 2HI. La energía mínima requerida para esta colisión efectiva es llamada la *energía de activación*, $\Delta E^{\ddagger}$.

La fracción de las colisiones en las que la energía molecular promedio es mayor que la mínima requerida para la reacción se obtiene mediante el término de Boltzmann, $e^{-\Delta E^{\ddagger}/RT}$; de aquí que, para la velocidad de la formación de yoduro de hidrógeno, escribamos:

$$\frac{d[\mathrm{HI}]}{dt} = e^{-\Delta E^{\ddagger}/RT} \times P_f \times Z_0[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$$

El último factor representa el número de colisiones por segundo; el segundo factor representa la fracción de aquéllas que ocurren con la orientación apropiada para formar H_2I_2; la primera representa la fracción de las colisiones "apropiadas" que ocurren con suficiente violencia para que haya reacción.

La velocidad específica de la reacción está dada por el factor

$$k_f = P_f Z_0 \, e^{-\Delta E^{\ddagger}/RT}$$

Como P_f y Z_0 cambian muy poco con la temperatura; la variación de la velocidad con la temperatura está dominada por el exponencial de Boltzmann. En otras palabras, la velocidad específica de la reacción varía con la temperatura en la misma forma que ocurre con la presión de vapor.

Para explicar los datos observados para la reacción de yoduro de hidrógeno debemos suponer que $\Delta E^{\ddagger} \approx 40$ kcal. Podemos interpretar esto de una manera semejante a la usada en nuestro estudio de los líquidos. Las figs. 4 y 5 muestran la distribución de Boltzmann para dos temperaturas. Sólo las moléculas con energía mayor que $\Delta E^{\ddagger}$ pueden reaccionar. Esta fracción siempre aumenta con la temperatura, y, cuanto mayor sea el valor de $\Delta E^{\ddagger}$, más rápidamente, desde el punto de vista del porcentaje, aumenta esta fracción. Esta variación de la temperatura está expresada exactamente por el factor de Boltzmann $e^{-\Delta E^{\ddagger}/RT}$.

Relación de $\Delta E_f^{\ddagger}$ y $\Delta E_r^{\ddagger}$. En el estudio experimental de la reacción del yoduro de hidrógeno tenemos que considerar no sólo la reacción directa, sino también la reacción inversa. En términos de la teoría de la colisión podemos escribir

$$\left(\frac{d[\mathrm{HI}]}{dt}\right)_f = P_f Z_{0f} \, e^{-\Delta E_f^{\ddagger}/RT} [\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$$

y

$$\left(\frac{-d[\mathrm{HI}]}{dt}\right)_r = P_r Z_{0r} \, e^{-\Delta E_r^{\ddagger}/RT} [\mathrm{HI}]^2$$

en donde los subíndices f y r se refieren a la velocidad directa e inversa.

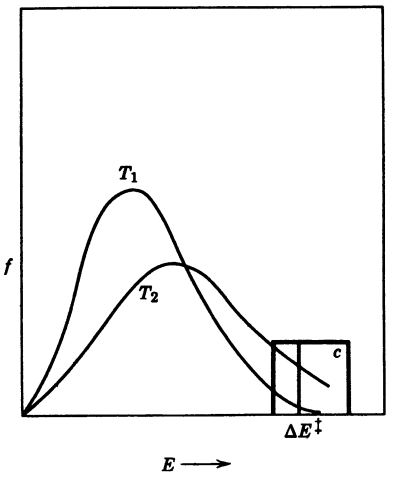


Fig. 4. Distribución de Boltzmann.

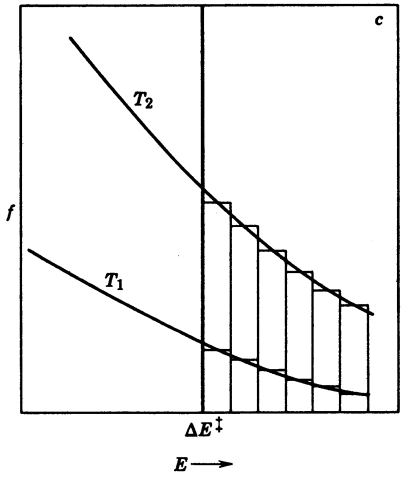


Fig. 5. Moléculas de alta energía.

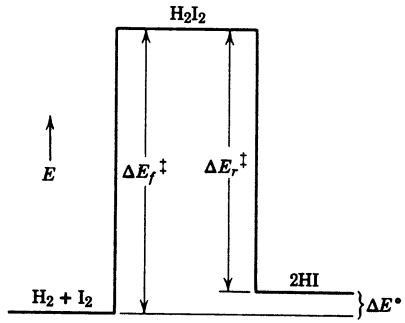


Fig. 6. Perfil de energía.

El significado de $\Delta E_f^{\ddagger}$ y $\Delta E_r^{\ddagger}$ se muestra en el diagrama de energía de la fig. 6. La energía de activación, $\Delta E_f^{\ddagger}$, representa la energía que las moléculas H_2 y I_2 deben tener si efectivamente van a chocar y reaccionar. Esto se puede expresar en otra forma: si ha de ocurrir la formacióndel yoduro de hidrógeno, la molécula de transición H_2I_2 deberá formarse primero por la colisión. Todos los requisitos de energía para la reacción directa están dados en el diagrama por el paso de izquierda a derecha. Los requisitos de energía para la reacción inversa, que también incluyen la formación de H_2I_2 como un primer paso, están dados en el diagrama por el paso de derecha a izquierda. En términos de este diagrama, la reacción requiere el paso sobre una cima de energía; la altura de esta cima en relación al estado inicial es la energía de activación.

El diagrama de energía muestra que la diferencia $\Delta E_f^{\ddagger} - \Delta E_r^{\ddagger}$ representa la diferencia de energía entre 2HI y $H_2 + I_2$. Esta diferencia es el cambio de energía termodinámica para la reacción

$$H_2 + I_2 \leftrightarrows 2HI$$

Reacción en el punto de equilibrio. Hemos visto anteriormente que las velocidades específicas de reacción k_f y k_r están relacionadas con las constantes de equilibrio. Si ahora expresamos k_f y k_r en la forma predicha por la teoría de la colisión, obtenemos las siguientes relaciones: $k_f/k_r = K$ ó

$$\frac{P_f Z_{0f}\, e^{-\Delta E_f^{\ddagger}/RT}}{P_r Z_{0r}\, e^{-\Delta E_r^{\ddagger}/RT}} = e^{-\Delta H^\circ/RT} e^{\Delta S^\circ/R}$$

en donde ΔH° y ΔS° son los cambios estándar de entalpia y entropia para toda la reacción. En esta reacción, $Z_{0f} \approx Z_{0r}$ $\Delta H^\circ = \Delta E^\circ$. Por lo que escribimos, trasponiendo

$$e^{-(\Delta E_f^{\ddagger} - \Delta E_r^{\ddagger})/RT} \frac{P_f}{P_r} = e^{-\Delta E^\circ/RT} e^{\Delta S^\circ/R}$$

En vista de la relación $\Delta E_f - \Delta E_r^{\ddagger} = \Delta E$ y el hecho de que para los gases ideales $\Delta E = \Delta E^{\circ}$, podemos cancelar los factores dentro de los paréntesis y obtener

$$\frac{P_f}{P_r} = e^{+\Delta S^{\circ}/R}$$

Esto nos da dos relaciones entre las cantidades determinadas por cinética y aquéllas determinadas por el equilibrio termodinámico, o sean:

$$\ln P_f - \ln P_r = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \text{ reacción}$$

y

$$\Delta E_f^{\ddagger} - \Delta E_r^{\ddagger} = \Delta E^{\circ} \text{ reacción}$$

En forma apropiada, los logaritmos de los términos de probabilidad están relacionados con el cambio de entropia para la reacción y los términos de energía están relacionados con el cambio de energía para la reacción.

TEORIA DEL ESTADO DE TRANSICION

El complejo de transición. El primer paso en la formación de HI puede representarse por

$$H_2 + I_2 \rightarrow H_2I_2^{\ddagger}$$

en donde $H_2I_2^{\ddagger}$ es el *complejo de transición o complejo activado*, formado por una colisión efectiva. Como $H_2I_2^{\ddagger}$ es el mismo que el complejo que se forma durante la descomposición del HI, se puede descomponer para formar 2HI ó $H_2 + I_2$; esto es,

$$\begin{array}{ccc} & H_2I_2^{\ddagger} & \\ \swarrow & & \searrow \\ H_2 + I_2 & & 2HI \end{array}$$

El complejo activado tiene un período de existencia muy corto, pero durante su existencia se comporta como cualquier otra molécula. No está en reposo sino en movimiento, durante el cual gira y vibra. En una vibración particular, empiezan a separarse dos fragmentos de la molécula, pero, en lugar de juntarse nuevamente como en la vibración normal, continúan en la separación para formar productos. La vida media de un complejo de transición antes de que esto ocurra es τ; se ha demostrado que este tiempo de vida es el mismo para *todos* los tipos de complejos activados. Está dada por la relación

$$\tau = \frac{h}{kT}$$

en donde h es la constante de Planck, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

De acuerdo con estos postulados, podemos volver a escribir la expresión para la velocidad de formación de HI como sigue:

$$\frac{d[\mathrm{HI}]}{dt} = \frac{1}{\tau}[\mathrm{H_2I_2}]^{\ddagger}$$

Como se conoce τ, la determinación de la velocidad necesita hallar una expresión para $[\mathrm{H_2I_2}]^{\ddagger}$.

Al principio de la reacción entre $\mathrm{H_2}$ y $\mathrm{I_2}$, el complejo de $\mathrm{H_2I_2^{\ddagger}}$ se forma únicamente a partir de los reactivos. Una vez formado, se puede descomponer para formar productos o reactivos. A menudo se supone que se establece un equilibrio del tipo

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{I_2} \rightleftarrows \mathrm{H_2I_2^{\ddagger}}$$

entre los reactivos y el complejo, y que la descomposición de éste en productos disminuye la cantidad de reactivos, pero no destruye el equilibrio. Si esto es cierto, podemos escribir

$$\frac{[\mathrm{H_2I_2}]^{\ddagger}}{[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]} = K_f^{\ddagger}$$

en donde $K_f^{\ddagger}$ es la constante de equilibrio. Así, la concentración del complejo está dada por

$$[\mathrm{H_2I_2}]^{\ddagger} = K_f^{\ddagger}[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$$

y la velocidad de la reacción es

$$\frac{d[\mathrm{HI}]}{dt} = \frac{kT}{h}K_f^{\ddagger}[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$$

Como $K_f^{\ddagger}$ es una constante de equilibrio, podemos expresar en términos de $\Delta G_f^{\ddagger}$, el cambio de energía libre estándar para la formación del complejo a partir de los reactivos. En otras palabras, ya que

$$K_f^{\ddagger} = e^{-\Delta G_f^{\ddagger}/RT} = e^{-(\Delta H_f^{\ddagger} - T\Delta S_f^{\ddagger})/RT}$$

podemos escribir la velocidad como

$$\frac{d[\mathrm{HI}]}{dt} = \frac{kT}{h}e^{-\Delta G_f^{\ddagger}/RT}[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$$

$$= \left(\frac{kT}{h}e^{+\Delta S_f^{\ddagger}/R}\ e^{-\Delta H_f^{\ddagger}/RT}\right)[\mathrm{H_2}][\mathrm{I_2}]$$

Como antes, la velocidad específica de reacción depende considerablemente de la temperatura, debido a un exponencial del tipo Boltzmann que involucra la entalpia.

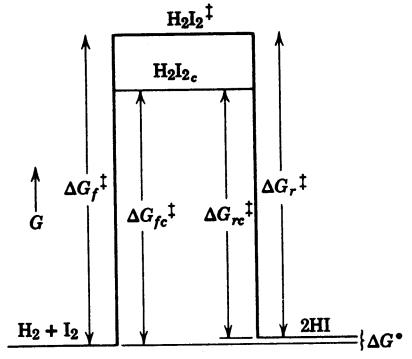


Fig. 7. Perfil de energía libre.

Los cambios durante la reacción se pueden representar nuevamente por un diagrama semejante al de la fig. 6. Sin embargo, en este caso, la ordenada es energía libre (fig. 7). La reacción se efectúa debido a que los reactivos establecen un equilibrio con el complejo. En esta primera reacción el cambio de energía libre estándar es $\Delta G_f^{\ddagger}$. Una vez formado, se trasiega una pequeña cantidad de este complejo para formar productos. El cambio de energía libre estándar en la formación de los productos a partir del complejo es $-\Delta G_r^{\ddagger}$. A partir del diagrama, estos cambios de energía libre están relacionados por

$$\Delta G_f^{\ddagger} - \Delta G_r^{\ddagger} = \Delta G^{\circ}$$

en donde ΔG° es el cambio de energía libre estándar para toda la reacción

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

Velocidades en el equilibrio. En términos de la teoría del estado de transición, las velocidades de las reacciones directa e inversa están dadas por

$$\frac{d[HI]}{dt}\ \text{directa} = \frac{kT}{h} K_f^{\ddagger}[H_2][I_2]$$

y

$$-\frac{d[HI]}{dt}\ \text{inversa} = \frac{kT}{h} K_r^{\ddagger}[HI]^2 \qquad \text{inversa}$$

En el equilibrio, estas velocidades son iguales; de aquí que

$$\frac{kT}{h} K_r^{\ddagger}[HI]^2 = \frac{kT}{h} K_f^{\ddagger}[H_2][I_2]$$

y, por trasposición, obtenemos

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{K_f^{\ddagger}}{K_r^{\ddagger}}$$

En el equilibrio ésta debe ser, por supuesto, la constante de equilibrio. Si expresamos $K_f^{\ddagger}$ y $K_r^{\ddagger}$ en términos de energía libre, obtenemos

$$\frac{K_f^{\ddagger}}{K_r^{\ddagger}} = \frac{e^{-\Delta G_f^{\ddagger}/RT}}{e^{-\Delta G_r^{\ddagger}/RT}} = e^{-(\Delta G_f^{\ddagger} - \Delta G_r^{\ddagger})/RT} = e^{-\Delta G^{\circ}/RT}$$

La última relación se deduce a partir del diagrama de la fig. 7, y es la expresión termodinámica para la constante de equilibrio total.

Catálisis. Un aspecto importante de ésta (y de todas) las teorías de las velocidades de reacción es que el punto de equilibrio no se afecta por el camino de la reacción. Consideremos, por ejemplo, que, bajo ciertas condiciones, el intermediario en la reacción cambia de $H_2I_2^{\ddagger}$ hasta $(H_2I_2)_c$. Como se indicó en la fig. 7, el curso de la reacción y los cambios de energía libre involucrados $\Delta G_{fc}^{\ddagger}$, y $\Delta G_{rc}^{\ddagger}$, están cambiados. Sin embargo, como antes, la relación

$$\Delta G_{fc}^{\ddagger} - \Delta G_{rc}^{\ddagger} = \Delta G^{\circ}$$

aún se cumple. Mientras esto sea cierto, son aplicables los resultados de las secciones anteriores y la constante de equilibrio total no se ha alterado.

La reacción $$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$$

debería ocurrir espontáneamente de acuerdo con los datos termodinámicos a temperatura ambiente, pero se puede almacenar durante años una mezcla de hidrógeno y etileno sin que haya reacción. Si se añade a dicha mezcla una cantidad de platino finamente dividido, la reacción se efectúa rápidamente. Después de que ha ocurrido la reacción, se puede recuperar el platino que aparentemente no ha cambiado. *Se llama catalizador a una sustancia que altera la velocidad de una reacción sin que ella misma experimente algún cambio; el fenómeno de aceleración de la velocidad de la reacción es denominado catálisis.*

Si, en el sentido estricto de la definición, una reacción es catalizada, el catalizador no puede combinarse permanentemente con el reactivo ni con el producto, pues entonces el catalizador no sería recuperable sin alteración. Si esto es cierto, el catalizador sólo puede afectar el complejo de transición, que es de vida corta. Por ejemplo, se podría reducir la velocidad de una reacción si un catalizador disminuyera la energía libre del complejo de transición. La fig. 7 indica el efecto de dicha catálisis sobre la reacción del yoduro de hidrógeno. El complejo, combinado con el catalizador, está indicado por H_2I_{2c}. Como $\Delta G_{fc}^{\ddagger}$ es más pequeña que $\Delta G_f^{\ddagger}$, la reacción puede proceder más rápidamente en presencia del catalizador, el cual se recupera sustancialmente inalterado, debido a que sólo H_2I_{2c} se combina con él y la cantidad de H_2I_{2c} es infinitamente pequeña.

A partir de la fig. 7 son evidentes dos consecuencias interesantes:

1. En una reacción catalizada, $\Delta G^{\ddagger}$ se reduce tanto para la reacción directa como para la inversa, por lo que el porcentaje de cambio en la velocidad directa y la inversa es el mismo. Por lo tanto, es imposible la catálisis en "una sola dirección". (Las leyes de la termodinámica también demuestran que es imposible la catálisis "en una sola dirección".)

2. Como $\Delta G_{fc}^{\ddagger} - \Delta G_{rc}^{\ddagger} = \Delta G^{\circ}$, (la energía libre para la reacción total), la presencia de un catalizador no puede cambiar la constante de equilibrio.

REACCIONES COMPLEJAS

La formación de bromuro de hidrógeno a partir de los elementos

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

puede describirse por la expresión de velocidad

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k \frac{[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + \frac{1}{10}[HBr]}$$

Esta expresión es un ejemplo típico de la cinética compleja que se encuentra en muchas reacciones químicas. En esta sección expresaremos con algún detalle esta reacción para proporcionar ejemplos de las técnicas teóricas y experimentales usadas para estudiar una reacción compleja.

Cinética del bromuro de hidrógeno. Se puede obtener la expresión química para la reacción del bromuro de hidrógeno si suponemos que ocurren los siguientes pasos:

$$Br_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2Br \qquad \Delta H = +45.2 \text{ kcal}$$

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \qquad \Delta H = +18 \text{ kcal}$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br \qquad \Delta H = -42 \text{ kcal}$$

$$H + HBr \xrightarrow{k_{-2}} H_2 + Br \qquad \Delta H = -18 \text{ kcal}$$

$$Br + HBr \xrightarrow{k_{-3}} Br_2 + H \qquad \Delta H = +42 \text{ kcal}$$

Los pasos 1 y -1 (indicados por el subíndice de k) implican un equilibrio entre moléculas y átomos de bromo. Los pasos 2 y 3 envuelven reacciones atómicas. En general las energías de activación para las reacciones atómicas son casi cero para las exotérmicas, e iguales al calor de reacción para reacciones endotérmicas. Así,

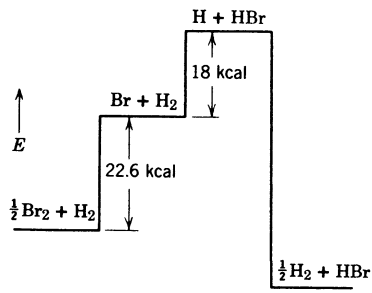


Fig. 8. Perfil de energía de la reacción HBr.

podemos dibujar en la fig. 8 el diagrama de energía para esta reacción. Por lo tanto, para formar un mol de HBr necesitamos una energía total de 40.6 kcal. Esto, en efecto, representa la energía de activación.

Si hacemos tres suposiciones lógicas, se puede deducir la ecuación cinética a partir de los pasos anteriores:

(a) La reacción 1 es lo suficientemente rápida para que se mantenga el equilibrio entre Br_2 y el Br. Consecuentemente,

$$[Br] = \sqrt{(k_1/k_{-1})[Br_2]}$$

(b) El paso -3 es lento debido a lo elevado de ΔH y es necesario tomarlo en cuenta, por lo tanto se produce HBr en los pasos 2 y 3 y se usa en el paso -2 y escribimos para la producción total de HBr

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_{-2}[H][HBr]$$

(c) Los átomos de hidrógeno se consumen tan pronto como se forman. Se producen en el paso 2 y se consumen en los pasos 3 y -2); por lo tanto, la velocidad total de producción de H es cero:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_{-2}[H][HBr] = 0$$

Restando la ecuación *(c)* de la *(b)* se obtiene

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_3[H][Br_2]$$

Despejando H en la ecuación *(c)* da

$$[H] = \frac{k_2[Br][H_2]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]}$$

y si sustituimos ésta en la ecuación anterior, podemos escribir

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_3k_2[H_2][Br_2][Br]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]}$$

La ecuación *(a)* nos permite eliminar [Br], como sigue:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_3k_2[H_2][Br_2]\sqrt{k_1/k_{-1}}\,[Br_2]^{1/2}}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]}$$

Finalmente dividimos numerador y denominador entre k_3; entonces

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left\{2k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}\right\}\frac{[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + (k_{-2}/k_3)[HBr]}$$

Ahora, si la relación k_{-2}/k_3 es cercana a 1/10 y la cantidad entre paréntesis se escribe como k, ésta es la misma ecuación que la encontrada experimentalmente.

El segundo y el tercer pasos añaden un hecho interesante a esta reacción. Cada átomo de bromo que forma una molécula de bromuro de hidrógeno también forma un átomo de hidrógeno. Este átomo de hidrógeno reacciona por medio del paso 3

para sustituir al átomo de bromo que lo generó en el paso 2. Así, la formación de un átomo de bromo dispara la reacción de $H_2 + Br_2$; cada Br que se usa en el paso 2 se regenera en la subsecuente reacción del átomo de hidrógeno formado en 2. Esta reacción se denomina *reacción en cadena.* Los pasos 2 y 3 se llaman pasos de *propagación de la cadena.*

Supongamos que ΔH para el paso 2 fue cero y en lugar de 3 tuvimos la reacción

$$H^* + Br_2 \rightarrow H + 2Br$$

en donde H^* indica un átomo de H excitado y por cada átomo de Br usado en el segundo paso se regeneraron 2Br; entonces podría ocurrir una reacción en *cadena ramificada.* Después de que se hubo formado cada molécula de HBr, se crearían 2Br reactivos, la velocidad de formación de HBr aumentaría y esto generaría más Br. Así, en una reacción en cadena ramificada, después de haberse iniciado, la reacción continúa con extremada rapidez. Las formas de iniciación son choques, chispas y luz. La mayoría de las explosiones ocurren debido a reacciones en cadena ramificada.

Velocidades en el equilibrio. En una reacción que comprende una serie de pasos consecutivos todas las velocidades opuestas deben ser iguales en el punto de equilibrio; de aquí que escribamos

$$\begin{aligned} k_2[Br][H_2] &= k_{-2}[HBr][H] \\ \frac{[HBr][H]}{[Br][H_2]} &= \frac{k_2}{k_{-2}} = K_2 \\ k_3[H][Br_2] &= k_{-3}[HBr][Br] \\ \frac{[HBr][Br]}{[H][Br_2]} &= \frac{k_3}{k_{-3}} = K_3 \end{aligned}$$

Dichas expresiones de equilibrio no son muy útiles, ya que implican [Br] o [H], que son cantidades tan pequeñas en el equilibrio que no se pueden descubrir. Estas ecuaciones pueden combinarse para que contengan sólo concentraciones capaces de medirse.

$$K_2K_3 = \frac{[HBr][H]}{[Br]H_2]} \times \frac{[HBr][Br]}{[H][Br_2]} = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]}$$

Esto, como debería ser, es la expresión del equilibrio termodinámico.

Fotoquímica. La forma más usual de excitar una molécula para que pueda experimentar una reacción, es la producida por una colisión energética que resulta del movimiento térmico de las moléculas, pero pueden usarse otros medios. De éstos, el más común es la excitación *fotoquímica.*

En la excitación fotoquímica, la energía de un *cuanto* de luz es absorbida total-

mente por una sola molécula. No todas las frecuencias, ν, son apropiadas para dicha excitación; sólo son absorbidas aquellas frecuencias que satisfacen la relación $\Delta E = h\nu$, en donde ΔE es una diferencia de los niveles de energía en una molécula. Si un nivel particular, E_1, debe excitarse para que se opere una reacción química, la frecuencia de la luz que se usará está dada por $E_1 - E_0 = h\nu$, en donde E_0 es el estado más bajo de energía de la molécula.

El tipo más importante de reacción fotoquímica es el que ocurre en los vegetales, el cual conduce a la formación de hidratos de carbono. Esta reacción, conocida como *fotosíntesis*, puede escribirse

$$CO_2 + H_2O + h\nu = \tfrac{1}{6}(C_6H_{12}O_6) + O_2$$

en donde $h\nu$ representa el fotón absorbido (reactivo) de luz. Este cambio es catalizado por la clorofila, la sustancia de color verde presente en los vegetales, y la fuente luminosa es la luz solar, que, en último extremo, resulta ser el origen de nuestros alimentos.

Una reacción fotoquímica particularmente sencilla es la reacción fotoquímica del HBr. Hasta ahora, en nuestro estudio sólo hemos considerado la manifestación de esta reacción cuando los átomos de bromo se producen térmicamente, pero también pueden ser producidos por la reacción

$$Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br$$

La luz absorbida proporciona una medida adecuada del número de átomos de bromo presentes, y en este caso no es necesaria energía térmica de activación para producir átomos de bromo. Por lo tanto, si el mecanismo es correcto, la energía de activación debería ser sólo 18 kcal (véase fig. 8). Los estudios de este tipo dan una energía de activación de 17.6 kcal, lo que está de acuerdo con lo esperado. A menudo, los estudios de cinética son complementados por tales estudios fotoquímicos.

Reacciones de halogenuro de hidrógeno. La cinética de la formación del yoduro de hidrógeno se representa mejor por la formación del intermediario H_2I_2; la cinética de la formación de los otros halogenuros de hidrógeno se representa mejor por una serie de reacciones consecutivas del tipo mostrado para la formación del bromuro de hidrógeno. Tomando en cuenta las similitudes químicas de los halógenos, parece sorprendente encontrar esta diferencia en el comportamiento cinético. Esta aparente contradicción acentúa el hecho de que las propiedades químicas de un compuesto, que dependen principalmente de propiedades de equilibrio, no son como se piensa tan sensibles a pequeñas diferencias en estructura como lo son las propiedades cinéticas.

El tipo de cinética encontrado para la formación de un halogenuro de hidrógeno está determinado por las características de energía de los dos caminos posibles. Si X_2 representa cualquiera de los halógenos, podemos representar el mecanismo molecular y de cadena como sigue:

Mecanismo molecular (MM):

$$X_2 + H_2 \rightarrow H_2X_2 \qquad \Delta H_M$$
$$H_2X_2 \rightarrow 2HX$$

Mecanismo en cadena (CM):

1)	$X_2 \leftrightarrows 2X$	ΔH_1
2)	$X + H_2 \rightarrow HX + H$	ΔH_2
3)	$H + X_2 \rightarrow HX + X$	ΔH_3

La entalpia de activación total para (MM) es ΔH_M; la energía de activación total para (CM) es $\Delta H_1/2 + \Delta H_2$. (Como el paso 3 siempre es exotérmico, se ignora su entalpia de activación.) En general, el que sea menor de ellos proporconará el camino de reacción más favorable. Las cantidades implicadas en (CM) pueden calcularse a partir de las energías de enlace: las de (MM) pueden estimarse por otros medios. Tales estimaciones se dan en la tabla 1.

En general, una reacción se produce por el camino que tenga la energía de activación más baja. De aquí que las estimaciones de la tabla 1 muestran que CM es menos probable para el HI que MM, mientras que lo inverso es cierto para el HBr y el HCl. Este cambio de MM a CM no puede atribuirse a un solo factor; implica diferencias relativamente sutiles en todas las reacciones tabuladas.

REACCIONES EN SOLUCIONES

Las reacciones en solución son mucho más complejas que las reacciones en los gases; a pesar de todo aún puede aplicarse la teoría del estado de transición seudotermodinámico. El equilibrio en solución, como el de los gases, es independiente del camino particular de la reacción, y por lo tanto un catalizador en disolución, como uno en un gas, acelera en la misma cantidad relativa las reacciones directas e inversas, de aquí que la presencia de un catalizador no cambia la constante de equilibrio. Además, como la forma general de la expresión teórica de la velocidad es la

TABLA 1. Energías de activación

	Energías de activación calculadas	
Halogenuro de hidrógeno	MM	CM
HI	48	57
HBr	43	41
HCl	~50	36

misma que para un gas, los efectos de la temperatura sobre las velocidades específicas de reacción y las relaciones de las expresiones de velocidad instantánea en el equilibrio son las mismas que para las reacciones gaseosas. Así —cuando menos superficialmente— la catálisis, la temperatura y el equilibrio tienen el mismo papel en la cinética de disoluciones que el que tienen en la cinética en fase gaseosa.

Cuando se disuelve una molécula en un disolvente se produce una reacción química en la que la molécula de soluto entra en una combinación incompleta con una capa de solvatación de las moléculas que la rodean. Por lo tanto, la cinética de cualquier reacción que implica esta molécula disuelta depende de la naturaleza de esta capa de disolvente. Por esta razón, las velocidades de muchas reacciones en disolución dependen del disolvente en el cual se producen; en casos extremos, pueden cambiar el mecanismo de una reacción determinada cuando se cambia el disolvente.

La mayoría de las reacciones de disolución que nos interesa se efectúa en disoluciones acuosas. Debido al enlace de hidrógeno, el agua no forma disoluciones ideales y, por lo tanto, el tratamiento teórico de las velocidades de reacción probablemente será complejo. Sin embargo, se manifiestan ciertos patrones de reactividad. Por ejemplo, las reacciones entre iones para formar iones son generalmente rápidas en disoluciones acuosas, si es que hay reacción. Estas reacciones iónicas de tanto interés para nosotros se completan tan pronto como se han mezclado los reactivos. En contraste con esto, las reacciones en el agua entre especies moleculares a menudo son lentas; de hecho, las reacciones en las que uno de los productos forma un precipitado insoluble pueden necesitar horas o días para su realización total. Sin embargo, en una disolución caliente casi todas estas reacciones se efectúan en un lapso razonable.

REACCIONES HETEROGENEAS

Si se calienta en oxígeno una pieza de metal (o se deja caer un cristal de sal dentro del agua), la reacción de oxidación (o la disolución) se produce entre dos fases separadas, y se denomina *reacción heterogénea.* Una reacción como la oxidación de un metal sólo puede efectuarse en donde se ponen en contacto las dos fases. Por lo tanto, en una reacción heterogénea, *la velocidad aumenta, a medida que aumenta el área de contacto.*

Un cristal de cloruro de sodio que pesa 2.16 g forma un cubo con una arista de 1 cm. Si es introducido dentro del agua contenida en un vaso de precipitados, la velocidad de disolución será lenta, debido a que el área de contacto sólo es de 6 cm^2. Cuando el cristal se tritura hasta pulverizarlo de manera que se formen 10^{12} cubos más pequeños, y el polvo se deja caer en el agua, el área de contacto es 60 000 cm^2 y la velocidad de disolución llegará a ser muy rápida. Este aumento en el área de contacto mediante la trituración puede causar efectos espectaculares con los metales. El níquel en forma masiva es muy resistente a la oxidación del aire, pero el polvo de níquel finamente dividido (con un área más grande) se pone incandescente al contacto del aire.

Muchas de las propiedades que asignamos a los metales comunes son consecuencia de la naturaleza de sus óxidos más que del metal mismo. Cuando el oxígeno reacciona con un metal, la reacción inicial se efectúa en la superficie. Cualquier reacción posterior ocurre debido a la penetración del oxígeno a través de la capa superficial de óxido seguida de la reacción con el metal que está debajo. Si la superficie del óxido es compacta y adherente sólo se oxida la superficie, aunque el metal mismo sea muy reactivo. Así, la naturaleza de esta capa de óxido es la que determina la resistencia a la corrosión del metal. Realmente el aluminio, el magnesio, el cromo y el níquel son metales muy reactivos; es la superficie de óxido impenetrable y adhesiva la que hace a estos metales resistentes a la corrosión.

Los cristales metálicos rara vez están formados con perfección. Existen fallas ocasionales en la estructura periódica y, en algunos casos, hasta pueden faltar átomos en la posición reticular normal. Cuando esto sucede, estos *defectos* proporcionan un canal por el que los reactivos pueden penetrar en el interior del metal. Las reacciones con los ácidos se producen aquí con más rapidez y también en estos puntos se acelera la corrosión. Tales defectos son más comunes a temperaturas más elevadas. Así, aunque muchos metales son resistentes a la corrosión a temperaturas ordinarias, se corroen rápidamente a otras más elevadas. Por ejemplo, el acero inoxidable mantiene su superficie pulida indefinidamente en el aire a 300° C, pero a 600° C se opacará en unas cuantas horas.

PROBLEMAS

1. La reacción

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

es de primer orden con respecto a la presión del oxígeno, y de segundo orden con respecto a la presión del óxido nítrico. Escríbase la expresión de la velocidad.

2. Para cada una de las reacciones que se dan a continuación se han obtenido las correspondientes expresiones de la velocidad. Si estas expresiones se cumplen aún más en el punto de equilibrio, ¿cuál es la expresión de la velocidad para la reacción inversa en el punto de equilibrio?

(*a*) $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$

$R_f = k_f \dfrac{[H_2]}{[C_2H_2]}$ *Resp.* $R_r = k_r \dfrac{[C_2H_4]}{[C_2H_2]^2}$

(*b*) $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$

$R_f = k_f[H_2]$

(*c*) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

$R_f = k_f[H_2][O_2]^{4/3}$

(*d*) $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$

$R_f = k_f[N_2O_5]$

3. Si σ para la reacción HI es 3.5 Å, $P_f = 1$, y ΔE_f es 44 kcal, ¿cuál es la velocidad de la reacción en moles por segundo a $P_{H_2} = P_{I_2} = 1$ atm a 400°C en un matraz de 1 litro? ¿Cuál

es la velocidad de reacción correspondiente a 300°C? ¿Cuál es la velocidad a 400°C si la energía de actividación es 31.5 kcal? ¿Cuál es la velocidad a 400°C si $\Delta E_f \approx 0$?

★**4.** Para la reacción HI, $\sigma \approx 3.5$ Å, $P_f = 1$, $\Delta E_f = 44$ kcal. Calcúlese la velocidad específica de reacción a 300, 320, 340, 360, 380 y 400°C. Haga la gráfica de ln k contra $1/T$; trácese la mejor línea recta posible a través de los puntos. Obténgase la pendiente multiplicada por la constante de los gases R. ¿Qué es? ¿A qué corresponde el valor de la intersección a $1/T = 0$ (aproximadamente)? Así es como se analizan los datos experimentales.

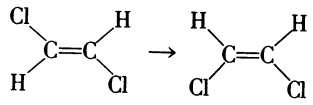
5. Para la descomposición del yoduro de hidrógeno, σ es casi igual a 3.5 Å y $P_r \approx 1$. Con la ayuda de los datos del problema 4 calcúlese la velocidad específica de reacción para la reacción de descomposición a 400°C. Calcúlese la presión parcial de equilibrio del H_2 cuando $P_{I_2} = P_{HI} = 1$ atm. *Sugerencia:* calcule primero ΔE para toda la reacción.

★**6.** La descomposición radiactiva es un proceso cinético en el cual no hay reacción inversa. considérese el proceso de descomposición en el torio:

$$_{92}U^{234} \longrightarrow {}_{90}Th^{230} + {}_{2}He^{4} \qquad t_{1/2} = 265{,}000 \text{ año}$$
$$_{90}Th^{230} \longrightarrow {}_{88}Ra^{226} + {}_{2}He^{4} \qquad t_{1/2} = 83{,}000 \text{ año}$$
$$_{88}Ra^{226} \longrightarrow {}_{86}Rn^{222} + {}_{2}He^{4} \qquad t_{1/2} = 1590 \text{ año}$$

Después de que se ha efectuado este proceso durante un tiempo largo se alcanza un estado en donde, por cada átomo de torio formado a partir de $_{92}U^{234}$, se descompone uno para formar $_{88}Ra^{226}$; y, por cada $_{88}Ra^{226}$ formado se descompone uno. ¿Cuál es en este caso la relación de $_{90}Th^{230}$ con respecto a $_{88}Ra^{226}$? *Resp.* 52.

7. Dados los siguientes datos para la reacción



trans *cis*

t (min)	moles *trans*
0	1.00
10	0.90
20	0.81
30	0.73

¿cuál es el orden de la reacción? ¿Cuánto tiempo se requerirá para que se descomponga la mitad del *trans*-$C_2H_2Cl_2$?

★**8.** Se hizo un estudio de la cinética de la reacción

$$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_6$$

mezclando H_2 con C_2H_4 dentro de un matraz de 1 litro a temperatura ambiente, a la cual no hay reacción. Se calentó luego mezcla a la temperatura de reacción de 600°C. Se separaron periódicamente muestras (1 cc TPE), enfriándose y analizándose su contenido de hidrógeno. Se obtuvieron los siguientes datos:

Corrida I

100 cc TPE H_2	100 cc C_2H_4
tiempo	cc H_2/muestra
0	0.5
1	0.40
2	0.32
3	0.26

Corrida II

50 cc TPE H_2	150 cc C_2H_4
tiempo	cc H_2/muestra
0	0.25
1	0.20
2	0.16
3	0.13

Escríbase una expresión de la velocidad que concuerde con la de formación instantánea del etano.

9. Dada la información siguiente:

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 \qquad \Delta E^\circ = -30 \text{ kcal}$$
$$R_f = k_f(H_2) \text{ se cumple en cualquier lugar.}$$

(a) Escriba la expresión para la velocidad inversa en el punto de equilibrio.

(b) Si se aumenta la temperatura, ¿aumenta en una forma más notable la constante de la velocidad directa k_f o la constante de la velocidad inversa k_r? *Resp.* k_r.

(c) Si la energía de activación para la reacción directa es de 28.0 kcal, ¿cuál es la energía de activación para la reacción inversa? *Resp.* 58 kcal.

(d) Si se añade un catalizador, la energía de activación para la reacción directa desciende hasta 10.7 kcal. ¿Cuál es la energía de activación para la velocidad inversa de la reacción catalizada? *Resp.* 40.7 kcal.

(e) El uso de un catalizador acelera la velocidad directa en un factor de 10 millones. ¿Por qué factor aumentará la velocidad inversa?

(f) A 500°C la constante de equilibrio es 10^5. ¿Cuál será (aproximadamente) a 600°C?

(g) ¿Cuál será el valor de la constante de equilibrio a 500°C en presencia del catalizador del inciso *(c)*?

10. La reacción $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

se efectúa explosivamente en la presencia de luz. Supóngase que esta explosión se verifica en una reacción en cadena y es iniciada por la formación de *(a)* átomos de hidrógeno, *(b)* átomos de cloro. A partir de las energías de enlace para el H_2 y Cl_2 calcule la longitud de onda de la luz que se necesita en *(a)* y *(b)*.

11. De acuerdo con el dibujo de la fig. 7, ΔG° para la reacción es positiva; esto es,

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \qquad \Delta G^\circ = 0.62 \text{ kcal a } 25^\circ C$$

Calcúlese la cantidad de HI formado a 25°C cuando se deja que se equilibren 1 mol de H_2 y 1 mol de I_2 dentro de un matraz de 1 litro. Calcúlese la cantidad de HI formado cuando se deja que se equilibren 1 mol de H_2 y 1 mol de I_2 dentro de un matraz de 10 litros.

12. Para la formación del complejo activado

$$H_2 + I_2 \rightarrow H_2I_2^\ddagger$$

$\Delta H_f^\ddagger$ es 44 kcal, $\Delta S_f^\ddagger \approx -30$ U. E. Calcule la presión parcial de $H_2I_2^\ddagger$ en equilibrio con 1 atm de H_2 y 1 atm de I_2 a 400°C.

13. Para la reacción $Ni + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NiO$

$\Delta H^\circ = -59.3$ kcal/mol. Supóngase que la reacción se efectúa sobre la superficie tan rápidamente que todo el calor se usa para calentar el níquel residual. Si un átomo de oxígeno a

25°C reacciona con cada 10 Å^2 de superficie, ¿cuál será la temperatura final cuando un cubo de níquel de 1 cm de arista reacciona con el oxígeno? La densidad del níquel es aproximadamente 9 g/cm^3. Si se tritura un cubo de 1 cm de arista para formar 10^{15} cubos de igual tamaño y la reacción se hace con ellos, ¿cuál será la temperatura final? (No se tome en cuenta el cambio en la capacidad calorífica cuando se ha formado el óxido de níquel. Asúmase que se cumple la regla de Dulong-Petit.)

14. Calcule la cantidad de óxido de níquel formado en cada caso citado en el problema 13.

***15.** Repítanse los cálculos del problema 13, pero tómense en cuenta los cambios en la capacidad calorífica durante la reacción aplicando la regla de Kopp.

***16.** Se conocen los siguientes datos termodinámicos:

$$HI(g) \rightarrow H^+(aq.) + I^-(aq.) \qquad \Delta G^\circ = -18.6 \text{ kcal}$$

Si una disolución no implica cambio de energía libre para H_2, I_2 y H_2I_2, ¿cuáles serían las velocidades de reacción comparadas con las que se efectúan en la fase gaseosa?

$$H_2(aq.) + I_2(aq.) \rightarrow 2H^+(aq.) + 2I^-(aq.)$$

Si se quisiera preparar HI puro, ¿cómo se llevaría a cabo la reacción: en disolución o en la fase gaseosa? Usense los datos del problema 11 para justificar la elección.

17. Si se disuelve un cubo de NaCl de 1 cm de arista dentro de una enorme cantidad de agua contenida en un tanque provisto de agitación, se necesitan 6 horas antes de que la disolución sea total. Si el cubo se tritura hasta un polvo fino que contenga 10^{15} esferas de igual tamaño, ¿cuál será el tiempo requerido para la disolución, si este tiempo es proporcional al área inicial de contacto entre el NaCl y el agua? *Resp.* 0.45×10^{-2} minutos.

18. El azufre se encuentra en dos formas: rómbica y monoclínica. A temperatura ambiente, el azufre rómbico es estable y el azufre monoclínico es inestable; ¿cuál tiene la mayor energía libre? Ambas formas pueden obtenerse a temperatura ambiente y ambas se disuelven en CS_2 para formar la misma especie química. Si el complejo de transición en el proceso de disolución es el mismo para ambas formas, ¿qué forma se disuelve más rápidamente?

Resp. ΔG° rómbico $<$ ΔG° monoclínico; el monoclínico se disuelve más rápidamente.

***19.** Si se disuelve en HCl un solo cubo de níquel (área 6 cm^2) se disuelve mucho más despacio que la misma cantidad de polvo de níquel con un área de 6×10^6 cm^2. Si la velocidad es proporcional al área de contacto, sería un millón de veces más rápida para el níquel finamente dividido; en realidad la velocidad es más rápida en un factor de 10^8. Este comportamiento queda explicado por el enunciado siguiente: Los átomos de níquel de la superficie no están unidos a tantos átomos como los átomos de níquel del interior; de aquí que la energía libre por gramo de níquel aumenta a medida que aumenta la fracción de átomos de níquel de la superficie. Explíquese el efecto de esto sobre la velocidad de reacción mediante el uso de un perfil de energía libre de reacción.

20. Mediante la combinación apropiada de los datos de velocidad para el HBr (pág. 519) estímese ΔH para la reacción

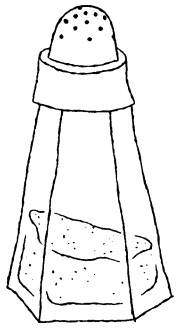
$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

Sugerencia: Escríbase K_2K_3 en forma termodinámica y compárese con la constante de equilibrio. *Resp.* -24 kcal.

21. Demuéstrese que para la reacción

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

a 1 atm, $\Delta H^\circ = \Delta E^\circ = \Delta E$ a cualquier presión, siempre que H_2, I_2 y HI sean gases ideales.



19

Química de los elementos de los grupos I, II y III

De todos los tipos de comportamiento químico fijados en los elementos de la tabla periódica, el más simple es el que se relaciona con los miembros del grupo I. En él están los elementos más semejantes al átomo más simple, el hidrógeno. De la misma manera que un átomo de hidrógeno en su estado neutro, tiene sólo un electrón que gira alrededor de su núcleo; así, los elementos del grupo I se caracterizan principalmente por tener un solo electrón en la capa atómica externa; y los electrones internos encubren la mayoría de la carga positiva del núcleo tan efectivamente que este único electrón externo, se mueve bajo la influencia de un campo eléctrico positivo, aproximadamente equivalente al de una sola unidad de carga positiva. Por lo tanto, estos elementos del grupo I, pueden considerarse como formados sobre el prototipo del hidrógeno.

Una sencillez semejante preside la química de los elementos del grupo II; esto también es debido al encubrimiento de la mayoría de la carga positiva, de modo que los dos electrones externos se mueven en un campo aproximadamente equivalente a dos unidades de carga positiva en el centro del átomo; y se sigue el mismo principio en menor grado para los miembros del grupo III, aunque siempre está asociado a los elementos cercanos al centro de la tabla periódica un aumento en la complejidad de su comportamiento.

ESTRUCTURAS ELECTRONICAS

Si se analiza el comportamiento químico de los diferentes grupos de elementos de la tabla periódica, es posible relacionar sus propiedades químicas con la estructura electrónica. Con tal propósito, resumimos en esta sección varios principios de la estructura electrónica que han sido tratados en capítulos anteriores.

En la tabla 1 se muestran los diagramas de las estructuras electrónicas de los elementos del grupo I. En la parte inferior de la tabla se encuentra un diagrama clave que resume el significado de los valores y posiciones de los números como se trató en detalle en el capítulo 3. Cada *columna* ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ó 7) especifica el número cuántico principal de la nube electrónica. Un electrón s con el

número cuántico $n = 1$, tiene una concentración de carga máxima en la cresta o zona esférica de la nube ondulatoria; para $n = 2$, hay dos zonas esféricas de este tipo: y así sucesivamente. Cada hilera especifica la simetría de la nube electrónica ($l = 0$, 1, 2, 3, etc.) ó *s*, *p*, *d* y *f*. La simetría más simple es la esférica que corresponde a la hilera *s*; en esta nube electrónica todas las direcciones radicales son equivalentes. Como consecuencia sólo puede haber dos electrones en una capa *s*; éstos se diferencian en los dos posibles números cuánticos de spin, que ordinariamente se representan como $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. El que sigue, al disminuir la simetría, es el tipo *p*, que representa la región de la concentración de carga en forma de mancuernas de gimnasia para $n = 2$. Este doble lóbulo puede orinetarse hacia los tres ejes de coordenadas, *x*, *y* ó *z* en el espacio. Como en cada una de estas 3 posiciones hay dos orientaciones de spin posibles, alojan $2 \times 3 = 6$ tipos distintos de electrones *p*. De una manera semejante reúnen 10 tipos distintos de ondas *d*, que son todavía menos simétricos, y las ondas de simetría *f*, todavía más complejas, tienen 14 tipos diferentes. De este modo, cada vez que se disminuye la simetría se adicionan 4 nuevos tipos de electrones: $s = 2$, $p = 6$, $d = 10$, $f = 14$.

Las simetrías especificadas por los números cuánticos n y l no son independientes. El número de las regiones de densidad de carga alta, al proceder de dentro hacia fuera a lo largo de una línea radical, es $n - 1$. Así, una función *s* siempre tiene n regiones densas, una función *p* tiene $n - 1$ regiones densas, y una función *d* tiene $n - 2$ regiones densas, etc. Alternativamente pudiéramos decir que a lo largo de una línea radial (excluyendo el origen) hay $n - l - 1$ lugares en los cuales la densidad de carga es cero. La simetría especificada por los valores de l es más compleja. El número de superficies (no necesariamente planos) que pasan por el núcleo y en las cuales la densidad es igual a cero, es l. Por lo tanto, hay cero

TABLA 1. Estructura electrónica de los elementos del grupo I

						10
		6		6 6		6 6 6
2 1		2 2 1		2 2 2 1		2 2 2 2 1
Li		Na		K		Rb
		10 10		14		
		6 6 6 6		10 10 10		
		2 2 2 2 2 1		6 6 6 6 6		
		Cs		2 2 2 2 2 2 1		
				Fr		

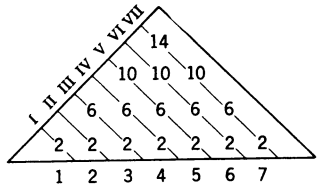
l							
↓							
f	3			14			
d	2			10 10 10			
p	1		6 6 6 6 6 6				
s	0	2 2 2 2 2 2 2 2					
$n \rightarrow$	1	2	3	4	5	6	7

de estas superficies para una función *s*, una superficie de éstas para una función *p*, y dos superficies de éstas para una función *d*.

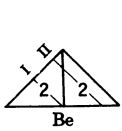
Los elementos del grupo II tienen estructuras electrónicas que están representadas mediante *diagramas simétricos*. Así, el radio tiene el diagrama

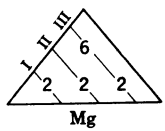
14
10 10 10
6 6 6 6 6
2 2 2 2 2 2 2

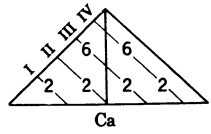
Dado que la química de todos los elementos está íntimamente relacionada con sus estructuras electrónicas, es ventajoso tener el diagrama de la estructura electrónica de un elemento, recordándolo constantemente cuando se traten sus propiedades químicas. Por fortuna esta propiedad de simetría de los diagramas los hace fáciles de recordar. Para aclarar lo expuesto podemos indicar línea guías diagonales en el diagrama para el radio:

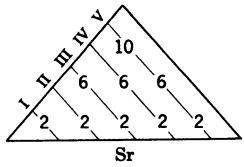


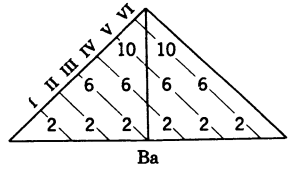
Siete de estas líneas diagonales, se designan por números romanos. Empezando con la línea II, escribimos todos los diagramas simétricos con respecto al eje central vertical, de este modo:

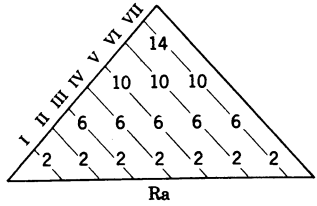






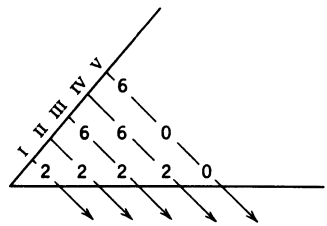




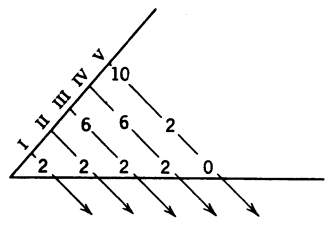


Este nos proporciona los diagramas de la *ee* para el grupo II.

Esta representación no ortodoxa (pág. 72) de la estructura atómica sirve como recurso nemotécnico del orden normal en que se llenan los niveles en todos los elementos. *El orden normal de llenado se observa de izquierda a derecha a lo largo de las diagonales; en una diagonal cada nivel se llena completamente en el orden señalado.* Por ejemplo, considérese el hierro con 26 electrones. Primero, llenamos los diagonales I, II, III y IV; esto da cuenta de 20 electrones. Los siguientes 6 se ponen en los niveles 3*d* en V originando la estructura



Para un elemento con 32 electrones podemos continuar llenando V como sigue:



En la contratapa posterior del libro presentamos de esta manera las estructuras *correctas* de todos los elementos. En esta tabla se puede ver que, excepto para los elementos de transición y tierras raras, las estructuras se ajustan a este patrón. Ni aun las excepciones se desvían en forma apreciable de este orden normal de llenado.

ELEMENTOS DE LOS GRUPOS I, II y III

A los elementos del grupo I se les llama metales *alcalinos*. En la tabla 2, enlistamos primero el número atómico de cada uno de estos elementos; esto es también igual al número de unidades de carga positiva del núcleo atómico de cada elemento. En las dos columnas siguientes están los valores aproximados del radio de los átomos neutros y de los iones. Para comprender el significado de estas cifras, consideremos otra vez las nubes de carga.

Según la mecánica cuántica, es posible calcular la densidad de la nube de carga correspondiente a un electrón dado (capítulo 3). Tanto las curvas de densidad electrónica como las representaciones gráficas para el hidrógeno fueron construidas sobre estas bases. Se pueden hacer cálculos semejantes para los otros elementos del

TABLA 2. Propiedades de los elementos del grupo I

	Núm. atómico Carga nuclear	Radio (A°) Neutro	Ion	Potencial de ionización	Electro-negatividad
H	1	0.52	10^{-5}	13.6	2.1
Li	3	1.5	0.68	5.4	1.0
Na	11	1.86	0.95	5.1	0.9
K	19	2.27	1.33	4.3	0.8
Rb	37	2.43	1.48	4.2	0.8
Cs	55	2.62	1.69	3.9	0.7

grupo I; y aun sin cálculos complicados podemos sacar algunas conclusiones cualitativas directas. Por ejemplo, sabemos que, según el principio de exclusión de Pauli y las reglas de los números cuánticos, el electrón añadido, al pasar del hidrógeno al helio, agota los lugares en la primera capa. Por esto, en el litio, el tercer electrón debe ir a la segunda capa con $n = 2$. Este, por lo tanto, tendrá una distribución, semejante en la forma, a la del electrón del hidrógeno; si el mismo fuera trasladado a la segunda capa, habría una acumulación de carga en su centro y también un máximo en la densidad electrónica un poco alejado del núcleo. Así es como resultan las dos "crestas" en la onda para $n = 2$. De este modo, el electrón 1*s* de hidrógeno tiene forma similar al electrón 2*s* del litio. También los dos electrones 1*s* del litio tienen modelos de onda de la misma forma que los electrones del hidrógeno o del helio. Pero ahora recordemos que el núcleo del litio tiene una carga positiva de tres unidades comparada con la única del núcleo del hidrógeno. De este modo la atracción del núcleo por el electrón es tres veces mayor, y la nube electrónica es más atraída hacia el núcleo.

En la fig. 1, hemos dibujado los diagramas de carga en las capas para la nube electrónica de varios elementos. En el diagrama para el litio, la cresta indicada por *k* muestra el máximo debido a los dos electrones 1*s*.† Al comparar con la cresta para el electrón 1*s* del hidrógeno, se muestra lo cercanos que están los electrones del litio al núcleo. La curva de la fig. 1 marcada como 2*s* para el litio, muestra las dos crestas debidas a la superficie nodal. Este tipo de ondas 2*s* está mucho más lejos del núcleo que la correspondiente al electrón 1*s*, así es que el radio efectivo para el átomo del litio es mayor que para el átomo de hidrógeno. La naturaleza de esta distribución de carga también puede verse gráficamente en el diagrama de la fig. 2; aquí la densidad de la nube indica aproximadamente la de la carga, observando la nube en sección transversal.

† La nube electrónica calculada para el litio es tal que un tercio de la carga de los tres electrones tiene una simetría 2*s* y dos tercios de la carga de tres electrones tienen una simetría 1*s*. *Esto no* significa que hay dos electrones de un tipo (1*s*) y un electrón de otro tipo (2*s*). Una interpretación similar se aplica a la distribución de cualquier nube electrónica que implique más de un electrón, tal como la nube de electrones conductores en un cristal metálico.

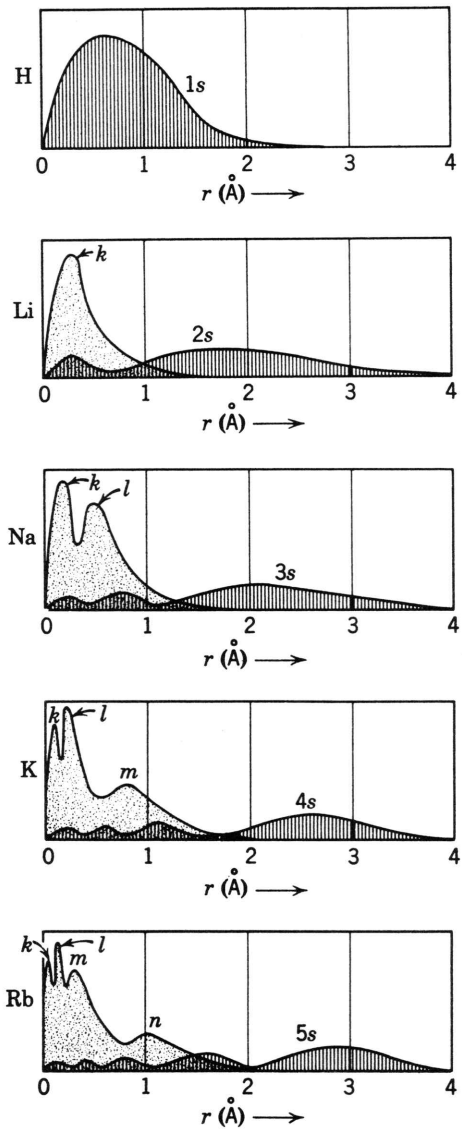


Fig. 1. Gráfica de la carga total en las capas. (Escalas verticales diferentes.)

En los otros dibujos de las figs. 1 y 2 se muestran gráficas similares de la carga en las capas y diagramas de nubes para otros átomos neutros de este grupo. Cuando la carga positiva del núcleo alcanza un valor de 55 unidades en el cesio, los electrones de las capas internas son atraídas muy cerca del núcleo; y estas capas completas de electricidad negativa son muy efectivas para neutralizar la atracción de la carga positiva del último electrón solitario de la capa externa. Como resultado, la nube más externa es bastante difusa, y el electrón externo que ella representa, resulta más fácil de separar a medida que descendemos la columna del Li al Cs.

Este factor, en gran parte, es el causante de las propiedades químicas de estos elementos. Cuando los átomos están empacados juntos en el estado elemental, estas nubes electrónicas de la capa exterior se fusionan y forman una especie de mar electrónico en el cual están sumergidos los núcleos atómicos. Estos electrones pueden pasar de un átomo a otro bajo la influencia de un cambio eléctrico, con lo que originan la conductividad eléctrica tan característica del estado metálico. Este tema es tratado con detalle en el capítulo 24.

Para nosotros, como químicos, lo más importante acerca de estos átomos es la facilidad con que se pierde la nube electrónica en la capa exterior y se transfiere a otro átomo, por ejemplo, a un átomo neutro de halógeno (al que le falta sólo un electrón para obtener una capa completa de ocho electrones en su exterior). Como hemos indicado anteriormente, esta transferencia o traslado de los electrones exteriores deja al átomo en la forma de ion alcalino, en el cual también la capa exterior queda completa con ocho electrones. El tamaño de estos iones puede ser estimado en cristales mediante medidas de distancias interiónicas con la ayuda de rayos X. En la cuarta columna de la tabla 2 se presentan algunos valores de radios iónicos así obtenidos. En la fig. 3 se muestran los diagramas de densidades electrónicas de estos iones.

En la penúltima columna de la tabla 2, el potencial de ionización nos da una medida de facilidad para quitar el electrón solitario de la capa exterior. Para retirar el electrón exterior 2*s* del litio se requieren solamente 5.4 ev comparado con 13.6 ev necesarios para quitar el electrón 1*s* del H. Siguiendo la tabla en forma descendente, los potenciales de ionización disminuyen; aunque la carga nuclear aumenta considerablemente, la capa de electrones internos encubre a ésta tan eficientemente que la carga neta que actúa *a mayor distancia* sobre el electrón de la capa externa resiste cada vez menos la ionización. La electronegatividad es una medida similar de la misma tendencia y muestra igual dirección.

La fig. 4 muestra una gráfica del potencial de ionización para la separación del primer electrón de la capa exterior de cada uno de los elementos de los grupos I, II y III. Los puntos para el grupo I indican gráficamente las relaciones tratadas en el párrafo anterior. En el grupo II la capa de electrones internos corresponde, en carga negativa total, a *dos* unidades menos que la carga positiva en el núcleo. Expresándolo cualitativamente, el núcleo atrae la capa electrónica externa aproximadamente con el doble de la fuerza que en el grupo I; pero ésta es también ligeramente repelida por la carga negativa de su electrón asociado de la capa exte-

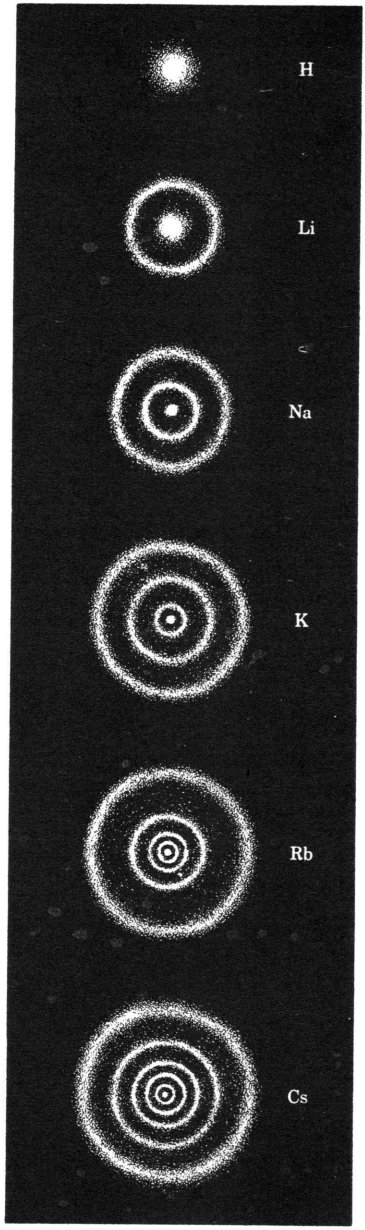


Fig. 2. Sección transversal de átomos neutros que muestran la densidad de la nube electrónica.

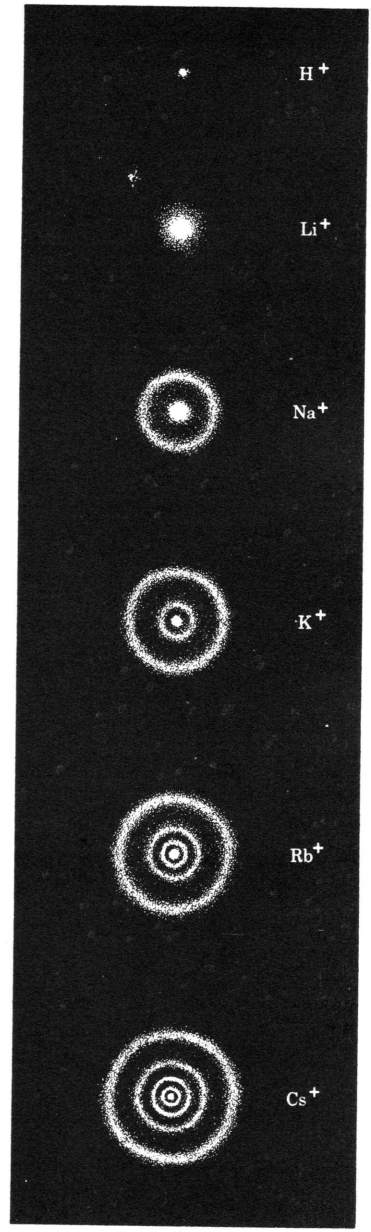


Fig. 3. Sección transversal que muestra la densidad de carga de la nube electrónica, escala aproximada.

rior. Por eso, en el Be, el valor de I_z es casi el doble que para el Li; pero, al seguir hacia abajo los datos de la columna, I_z disminuye más rápidamente en el grupo II que en el grupo I. Dentro del grupo III, es interesante ver que el valor de I_z es ahora más bajo que en el grupo II para los elementos ligeros, pero ligeramente mayor para el In y Tl. Esto refleja la diferencia en el estado fundamental encontrada en el grupo III que se mencionó anteriormente.

Al hablar de estructuras de sólidos en el capítulo 8 se vio que existe una tendencia en todos estos elementos, cuando se combinan como átomos neutros, a empalmar la nube electrónica externa con las de sus vecinos, dejando esencialmente iones en un arreglo de empacamiento compacto sumergido en un mar de electrones conductores. Estas nubes unidas constituyen una goma electrónica que sostiene los iones en el arreglo de empacamiento compacto, a pesar de la repulsión mutua entre las cargas positivas. Una medida de esta atracción puede ser encontrada en los puntos de fusión y de ebullición. Estos han sido representados en las figs. 5*a* y 5*b*. En la primera hilera (Li, Be, B) el punto de fusión se eleva notablemente según aumenta el número de electrones en la capa exterior. El punto de ebullición sube rápidamente al ir desde el Li al Be, pero éste no aumenta considerablemente para el B. Esto probablemente está asociado al hecho de que el boro no es un metal verdadero. Su resistencia eléctrica es muy alta (2×10^{12} ohmio cm) y la del Be (19×10^{-6} ohmio cm) y la del Li (9×10^{-6} ohmio cm). La tendencia indica que el poder de unión aumenta desde el grupo I al grupo III; y, dentro de un mismo grupo, la unión disminuye al ir de los elementos más ligeros a los más pesados.

En la tabla 3 se muestran valores de resistencia eléctrica para estos tres grupos. Es de gran interés tratar de correlacionar tales datos con las características termodinámicas y estructurales que hemos venido considerando; pero esto nos lleva a detalles fuera de los límites de este libro. Por lo tanto, pasaremos a considerar la

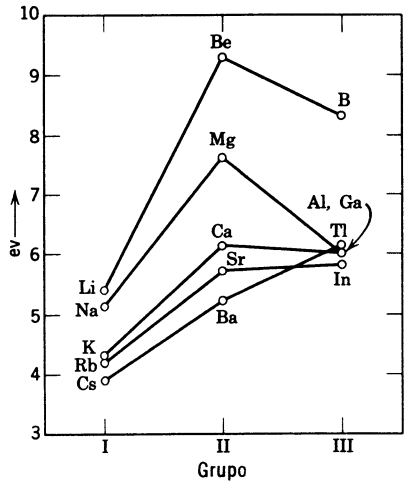


Fig. 4. Potenciales de ionización.

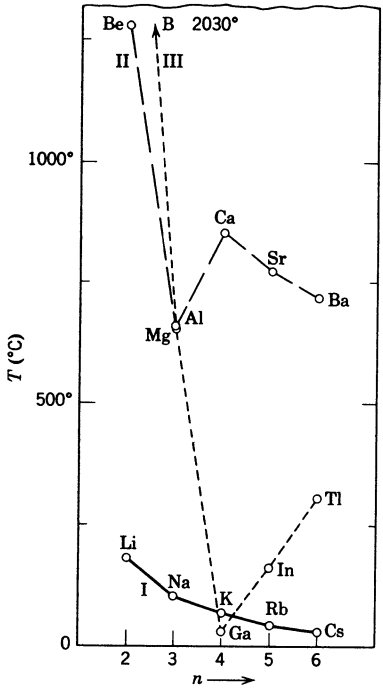


Fig. 5*a*. Puntos de fusión.

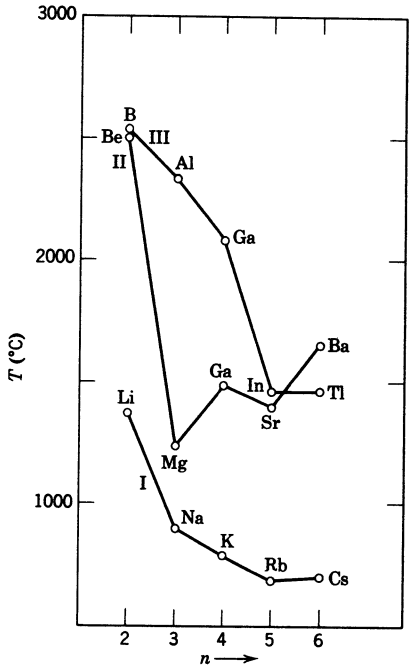


Fig. 5*b*. Puntos de ebullición.

química de los diferentes elementos para ilustrar algunos de los puntos que hemos repasado.

QUIMICA DEL GRUPO I

Preparación. Los miembros del grupo I de la tabla periódica son difíciles de preparar en su estado elemental. Estos elementos pierden su electrón solitario tan fácilmente que casi cualquier reacción viene a dar un ion cargado positivamente, en vez del elemento en sí. Para preparar el sodio se emplea únicamente un método electrolítico. Mediante la adición de carbonato de sodio (Na_2CO_3) al cloruro de sodio (NaCl), el punto de fusión de la mezcla puede ser reducido a 600° C. Usando cátodos de hierro o cobre y ánodo de carbono, puede hacerse la electrólisis de esta mezcla fundida para formar sodio metálico y cloro gaseoso. Pueden emplearse métodos semejantes para obtener otros miembros de este grupo en forma elemental.

Hay también algunas reacciones mediante las cuales pueden prepararse estos elementos en su forma metálica. Por ejemplo, el calcio metálico reaccionará a altas temperaturas con el cloruro de rubidio para dar rubidio de acuerdo con la reacción

$$Ca(s) + 2RbCl(s) \leftrightarrows CaCl_2(s) + 2Rb(g)$$

TABLA 3. Resistencias eléctricas (ohmio cm) a 20° C

Li	9×10^{-6}	Be	19×10^{-6}	B	2×10^{12}
Na	5×10^{-6}	Mg	4.6×10^{-6}	Al	2.8×10^{-6}
K	7×10^{-6}	Ca	4.6×10^{-6}	Ga	56×10^{-6}
Rb	12×10^{-6}	Sr	25×10^{-6}	In	9×10^{-6}
Cs	20×10^{-6}	Ba	—	Tl	18×10^{-6}

Dado que el rubidio se separa como un gas, de acuerdo con el principio de Le Chatelier el equilibrio se desplaza hacia la derecha.

Estado natural. Los miembros de este grupo siempre se encuentran en la naturaleza como iones con una sola carga positiva. Al litio se le encuentra en muchas rocas; el sodio y el potasio son bastante abundantes en los depósitos salinos que se formaron por la evaporación de mares y lagos; existen también grandes cantidades de estos elementos en el océano. El sodio es el sexto elemento más abundante en la corteza terrestre y el potasio es el séptimo.

Usos. En las plantas industriales en las cuales el sodio es un subproducto, ocasionalmente se usa como un sustituto del cobre en las barras para conducir electricidad a distancias cortas en donde se requieren corrientes de muy alto voltaje, como en los procesos electrolíticos. La alta conductividad térmica del sodio lo hace valioso también como un medio para eliminar el calor en los reactores nucleares.

Como en los elementos del grupo I hay un electrón *s* retenido débilmente, se le puede expulsar de la superficie del metal mediante un fotón de baja energía. Por esta razón, el cesio es usado en pilas fotoeléctricas, especialmente diseñadas para ser sensibles a la luz en la región del color rojo en donde los fotones tienen baja energía. Cuando el fotón choca con la superficie de la pila, éste es absorbido y la energía contenida en él expulsa al electrón *s* de la superficie, dejando al metal cargado positivamente. Mediante amplificadores apropiados, esta carga puede ser utilizada después para dar varias clases de señales. Con el óxido de cesio se hace una buena superficie fotoeléctrica sensible a la luz azul.

El sodio metálico se disuelve en amoníaco líquido y forma un tipo raro de disolución iónica consistente en cationes sodio y aniones que fácilmente pierden electrones. Tales disoluciones son agentes químicos útiles en muchas reacciones.

Los iones con una sola carga no solamente están formados por los elementos del grupo I, sino también por los grupos de metales de acuñar que se encuentran en la mitad de la tabla periódica en las hileras 4, 5 y 6. Estos incluyen elementos tales como plata, cobre y oro. Es sorprendente que, aunque el sodio, el potasio, la plata y el oro, todos ellos, dan iones con una sola carga, el sodio y el potasio están entre los metales más reactivos mientras que la plata y el oro se hallan entre los metales más inertes. Por supuesto, esta es la razón por la que dichos metales son usados

para monedas en las cuales es conveniente que las reacciones químicas sean mínimas, de tal manera que las monedas permanezcan relativamente sin cambiar durante los años de uso. Debemos considerar más detalladamente la razón de este contraste en el comportamiento químico cuando estudiemos más adelante los elementos de acuñar.

Compuestos. Los elementos del grupo I forman varios óxidos. Todos los elementos forman óxidos del tipo M_2O, pero solamente el Li se combina directamente con el oxígeno para dar este óxido. Los otros metales alcalinos forman peróxidos iónicos, M_2O_2, en los cuales el anión es O_2^{-2}. Las reacciones pueden escribirse

$$2Li + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows Li_2O$$
$$2M + O_2 \rightleftarrows M_2O_2 \qquad M = Na, K, Rb, Cs$$

También pueden formarse otros óxidos

$$M + O_2 \rightleftarrows MO_2 \qquad M = K, Rb, Cs$$

En estos compuestos el anión es O_2^-.

Los miembros de este grupo forman sulfuros. Se forman también seleniuros y telururos. La ecuación general es

$$2M + X \rightleftarrows M_2X \qquad M = Li, Na, K, Rb, Cs \quad X = Se, Te, S$$

El litio forma un nitruro:

$$3M + \tfrac{1}{2}N_2 \leftrightarrows M_3N \qquad M = \text{Solamente Li}$$

Los elementos del grupo I reaccionan con los elementos más pesados del grupo V para formar otros compuestos de esta clase:

$$3M + X \leftrightarrows M_3X \qquad X = P, As, Sb$$

Todos los elementos del grupo I reaccionan con los halógenos para formar los compuestos importantes conocidos como los halogenuros alcalinos:

$$2M + X_2 \leftrightarrows 2MX \qquad X = F, Cl, Br, I$$

Al finalizar este capítulo se tratarán varias de estas reacciones desde el punto de vista de la termodinámica.

Todos estos elementos forman las sales de los halogenuros del tipo MX, pero los iones más grandes también forman polihalogenuros: $NaI_3 \cdot 2H_2O$, RbI_3, CsI_3, CsI_4, $CsICl_2$, $CsBrCl_2$, $CsClBr_2$, $CsBrCl_2$, CsFIBr, RbFICl, KClIBr, CsClIBr, RbClIBr.

Hay varias reacciones entre los elementos del grupo I e hidrógeno o compuestos del hidrógeno de acuerdo con las ecuaciones

$$M + \tfrac{1}{2}H_2 \rightleftarrows MH$$
$$M + H^+ \rightleftarrows M^+ + \tfrac{1}{2}H_2$$
$$M + ROH \rightleftarrows MOR + \tfrac{1}{2}H_2$$
$$M + NH_3 \rightleftarrows MNH_2 + \tfrac{1}{2}H_2$$
$$M + H_2O \rightleftarrows MOH + \tfrac{1}{2}H_2$$

R = un radical orgánico

Los datos termodinámicos puede proporcionar conocimientos valiosos acerca de la naturaleza de muchas de estas reacciones. Considérense, por ejemplo

$$Li + \tfrac{1}{2}H_2 \rightleftarrows LiH$$
$$Na + \tfrac{1}{2}H_2 \rightleftarrows NaH$$

En cada una de estas reacciones se destruye el enlace metálico y se disocia la molécula de H_2; entonces se forman los dos enlaces LiH o NaH. Los compuestos metálicos del hidrógeno son de gran interés como posibles combustibles para cohetes, y recientemente se han terminado cálculos sobre las propiedades termodinámicas de muchos compuestos de este tipo. En la fig. 6, se han tomado valores de ΔH_f° y ΔG_f° para las ecuaciones anteriores correspondientes al LiH y NaH en el estado gaseoso bajo condiciones estándar. Aunque estas moléculas en realidad se solidifican por debajo de 600 a 700° K, es conveniente tener los datos teóricos para el estado gaseoso en todo el intervalo de temperatura. En la siguiente descripción todas las cantidades Δ se refieren a la formación a partir de elementos de un mol de compuesto. Debido a la relación

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

vemos que la distancia entre las curvas para ΔH_f° y para ΔG_f° es el valor de $T\Delta S_f^\circ$. El alto valor positivo de ΔG_f° indica una fuerte tendencia para que se efectúe la reacción en el sentido inverso de la manera en que está escrita la reacción. Este ele-

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

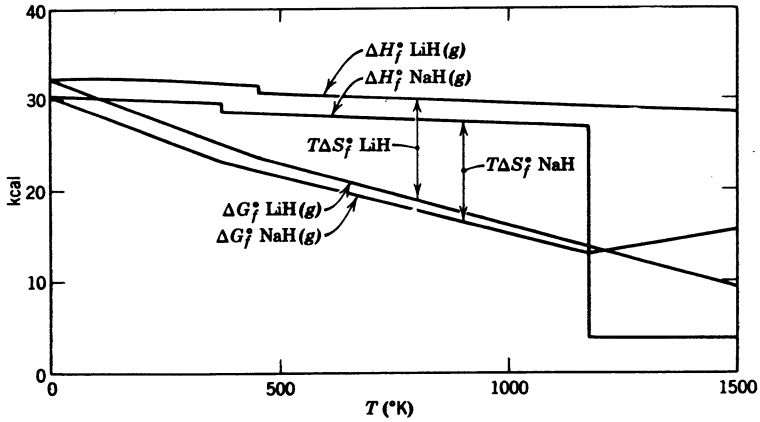


Fig. 6. ΔH_f° y ΔG_f° para LiH(g) y NaH(g) (Ref. 1).

vado valor positivo de ΔG_f° a bajas temperaturas se debe al alto valor positivo de ΔH_f°. Esto nos dice que, separando el átomo de Li de la red cristalina metálica y apartando la molécula de H_2, aplicamos mucha más energía que la que obtenemos cuando se forma el enlace LiH. La evidencia es que en el LiH tenemos una carga positiva en el Li y una carga negativa alrededor del H. En otras palabras, el electrón externo del Li se transfiere al átomo del hidrógeno; como éste tiene una afinidad electrónica relativamente baja (0.72 ev comparada con 3.61 ev del cloro) no es sorprendente que este compuesto particularmente, no sea estable, de hecho hay una tendencia enorme al retroceso en la reacción a bajas temperaturas en dirección del Li metálico e H_2 gaseoso. A temperaturas más elevadas, notamos que aumenta $T\Delta S_f^\circ$ y, como resultado, ΔG_f° disminuye, aunque aun a 1 000° K la tendencia es todavía grande para proceder en dirección inversa.

Los dos cortes pequeños en las curvas de las ΔH_f° cerca de 400° K representan el cambio en H_f° del Na y del Li debido a la fusión. Por encima de estas temperaturas de fusión, las curvas representan el equilibrio implicando metal líquido. A 1 170° K se presenta un descenso agudo en la curva de ΔH_f° para el NaH. Esto se debe a la evaporación del sodio metálico, a su punto de ebullición normal. Debido a que el calor de evaporación es tan grande, el valor de ΔH_f° baja bruscamente. Por encima de esta temperatura, las curvas representan los valores para el equilibrio de Na gaseoso con H_2 y NaH. Por lo tanto, no se requiere energía para romper el enlace metálico debido a que el sodio consiste ahora esencialmente en átomos individuales en el estado de vapor. Por supuesto, mientras esto *disminuye* la tendencia de la reacción para que se efectúe en sentido inverso y forme sodio metálico, *aumenta* la tendencia del factor de probabilidad para efectuarse la reacción en sentido inverso, ya que el Na en el estado de vapor en su punto de ebullición normal, tiene una entropia mayor en la cantidad de $\Delta H_v/T_b$ que la del Na líquido. A medida que procedemos a temperaturas más elevadas, vemos que este factor de probabilidad es mayor que el de energía y el valor de ΔG_f° empieza a ascender, así es que las temperaturas altas favorecen todavía menos la formación de NaH.

Hay varias razones por las que, a temperaturas bajas, el efecto de $T\Delta S_f^\circ$ orienta el sentido de la reacción en la dirección que favorece la formación de NaH y LiH. Notamos que, a medida que la reacción procede en la dirección indicada, dos átomos de metal (2Li) y una molécula gaseosa (H_2) desaparecen y aparecen dos moléculas gaseosas (2LiH). En consecuencia, el resultado total es que se produce más gas, y esto significa siempre mayor entropia y un empuje de probabilidad en esa dirección, aunque también contribuyen otros factores a $T\Delta S_f^\circ$.

En la fig. 7 están representados gráficamente los valores de la energía libre de formación estándar para una serie de compuestos de litio. El LiN y el LiO tienen valores positivos de ΔG_f°, a la temperatura ambiente y son inestables con respecto a sus elementos. Cuando el litio se une con un átomo de oxígeno y un átomo de halógeno, como en el LiOCl y LiOF, el compuesto de litio tiene una pequeña ΔG_f° negativa debido al efecto de la electronegatividad del F y del Cl. El primero tiene

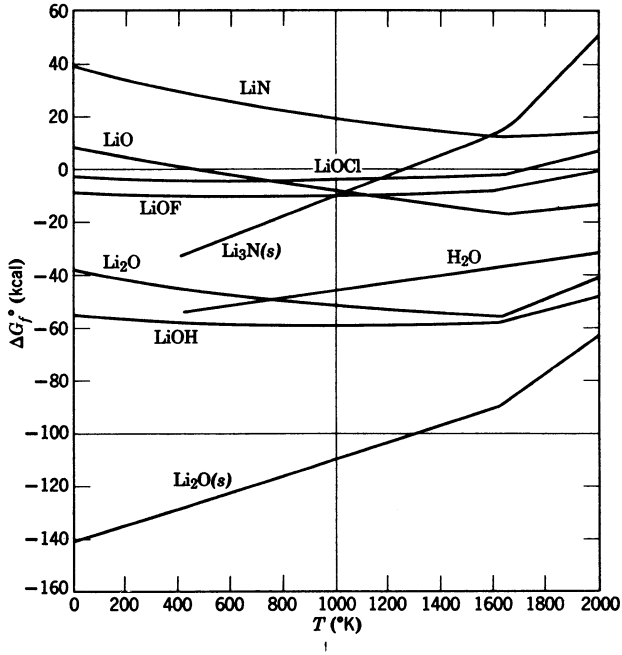


Fig. 7. ΔG_f° para algunos compuestos de litio (Ref. 1). Todos los compuestos están en el estado gaseoso excepto aquéllos en que se indique otra cosa.

la mayor electronegatividad, y sus compuestos tienen el menor valor de ΔG_f° y gran estabilidad. Para el óxido normal, Li_2O, se muestran sus valores tanto para el estado gaseoso como el sólido más común. La transferencia casi completa de los electrones de los dos átomos del Li al átomo de oxígeno hace que el Li_2O sea extremadamente estable con respecto a los elementos. El LiOH también es muy estable con respecto a los elementos, aun cuando se encuentre en el estado gaseoso, que es físicamente inestable.

En la fig. 8 se toman valores de ΔG_f° para una serie de compuestos de sodio. Otra vez se observa que los sustituyentes más electronegativos producen mayor estabilidad. En la fig. 9 se dan los valores de ΔH_f°, $T\Delta S_f^\circ$ y ΔG_f° para la formación de Na Cl sólido a partir de sus elementos. La entalpia de formación tiene un valor negativo grande y favorece la formación del compuesto. Sin embargo, ΔS_f° es también negativa y $T\Delta S_f^\circ$ aumenta al aumentar la temperatura. De este modo el factor de probabilidad $T\Delta S_f^\circ$, cuando se relaciona con el factor de energía, ΔH_f°, por la ecuación $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$; eleva el valor de ΔG_f° a una posición algo mayor que ΔH_f°. A medida que la temperatura aumenta, ΔH_f° permanece relativamente constante, pero $T\Delta S_f^\circ$ disminuye; consecuentemente, ΔG_f° aumenta. Este es el comportamiento característico de la gran mayoría de los compuestos químicos y constituye el aspecto termodinámico de la tendencia de los compuestos a descomponerse a temperaturas elevadas. Es decir, el factor energía continúa favoreciendo la forma-

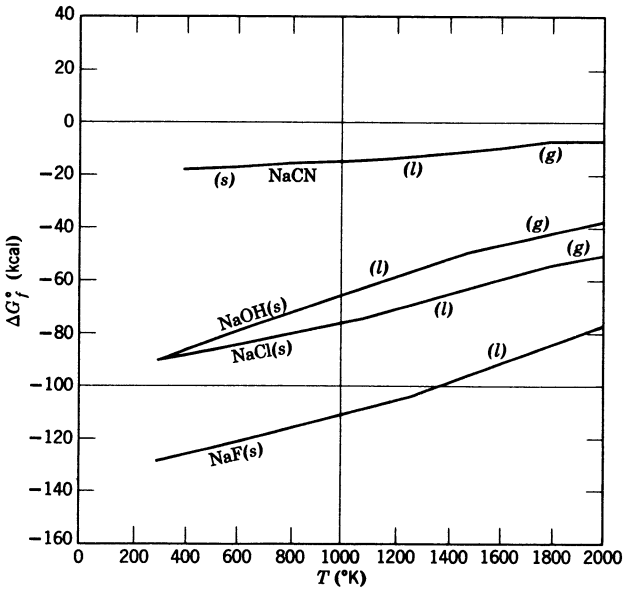


Fig. 8. ΔG_f° para compuestos de sodio (Ref. 1).

ción del compuesto según se eleva la temperatura, pero el factor de probabilidad ($T\Delta S_f^\circ$) le da a aquél tendencia a descomponerse.

Espectros. Cuando se calientan las sales de estos elementos, aun a las temperaturas moderadas que proporciona la llama de un mechero Bunsen, dichos elementos producen colores característicos que son útiles como un medio para su identificación. Esta emisión de luz visible se debe al valor bajo de la constante de ionización.

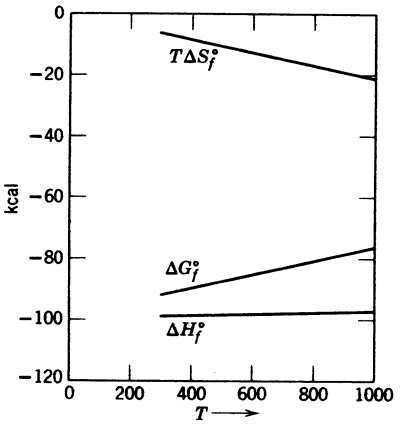


Fig. 9. ΔH_f°, $T\Delta S_f$ y ΔG_f° para NaCl (Ref. 1).

De este modo encontramos las llamas siguientes: Li = roja, Na = amarilla, K = violeta, Rb = roja, Cs = azul.

Solubilidad. Casi todas las sales de los álcalis con haluros son muy solubles. Como excepciones tenemos al LiF, prácticamente insoluble (0.3 g/100 g H_2O) y fluoruro de sodio, que sólo es moderadamente soluble (4 g/100 g H_2O). Aunque el contraste de la solubilidad de estas sales es marcado con respecto a la de otras (por ejemplo, KF: 92 g/100 g H_2O), tales diferencias son el resultado de cambios relativamente pequeños en las cantidades termodinámicas; por ejemplo, el cambio anterior resulta de la diferencia en entalpias de disolución de 2 ó 3 kcal. La entalpia de disolución contiene la suma y diferencia de muchos términos, solamente uno de los cuales es la energía reticular (pág. 406). Por eso, los razonamientos basados en energía reticular son inseguros. En el caso presente sería tentador expresar que el LiF es insoluble debido a los tamaños pequeños de Li^+ y del F^- que hace que los cristales sean excepcionalmente estables en disolución, lo cual no es cierto para el LiCl o el KF. El mismo argumento nos convencería de que el AgCl es más soluble que el AgF; el AgF realmente es el más soluble de los halogenuros de plata (AgCl, 9×10^{-5} g/100 g H_2O; AgF, 122 g/100 g H_2O).

Las otras sales comunes insolubles son el cobaltinitrito de potasio, $K_3Co(NO_2)_6$, el hexacloroplatino de potasio, K_2PtCl_6, y el antimoniato de sodio, $NaSb(OH)_6$.

Fisiología. Los iones de los elementos de este grupo desempeñan una parte importante en los procesos fisiológicos. En los flúidos que rodean la célula biológica, hay una mayor abundancia de iones sodio; entre otros factores, estos iones desempeñan una parte principal en el gobierno de la contracción muscular. Dentro de las células biológicas, hay un predominio de iones K^+. En las plantas también existe mucho potasio. En algunos casos, las plantas absorben del suelo más de unos diez kilogramos de potasio por hectárea. Por eso es importante que en los fertilizantes haya potasio para renovar el abastecimiento en la tierra.

QUIMICA DEL HIDROGENO

El hidrógeno tiene solamente un electrón. Se asemeja a los metales alcalinos; pero, debido a que este electrón no está cubriendo una capa estable 2-6, sino que está directamente fuera del núcleo, la química del hidrógeno es muy diferente de la de los metales alcalinos. Por eso, el hidrógeno, en su estado cristalino, no es un metal, sino un sólido molecular en el que un enlace H_2 covalente mantiene unidos a los dos átomos; en el estado de vapor los metales alcalinos también forman moléculas del tipo Na_2.

Debido a que el núcleo del átomo de hidrógeno está formado por una sola partícula elemental, el protón, el hidrógeno desempeña una función muy particular en la química nuclear y en la química cósmica del universo. Se cree que el 90 por ciento de la masa del Sol está formada por hidrógeno. Bien pudiera ser el hidrógeno

el elemento más abundante en el universo. Sobre la Tierra hay gran cantidad de hidrógeno formando el compuesto agua que hay cerca de la superficie y de nuestros océanos. En términos del número de átomos, es probable que el hidrógeno sea el tercer elemento más abudante sobre la Tierra; pero, debido a su peso ligero, solamente ocupa el noveno lugar en cuanto a la masa total de la corteza terrestre.

El hidrógeno muy raras veces se encuentra en la naturaleza en su estado elemental. En ocasiones hay indicios de H_2 en los gases de los volcanes; y la atmósfera superior presenta también señales de hidrógeno. Aproximadamente dos tercios del peso del cuerpo humano se integran de agua, lo cual significa que éste es, más o menos, 10 por ciento de hidrógeno en peso. Es muy común el hidrógeno combinado en la hulla y el petróleo, también se le encuentra en algunos minerales, tales como la arcilla.

Preparación. El hidrógeno más puro se obtiene mediante la electrólisis del agua:

$$2H_2O \leftrightarrows 2H_2(g) + O_2(g)$$

El oxígeno gaseoso se desprende en el ánodo, y el hidrógeno en el cátodo. Este proceso requiere grandes cantidades de energía eléctrica. Otro proceso para obtener hidrógeno con propósitos comerciales consiste en pasar vapor sobre hierro caliente:

$$3Fe + 4H_2O(g) \leftrightarrows Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

El método menos costoso para producir hidrógeno es el proceso del *gas de agua:*

$$C(s) + H_2O(g) \leftrightarrows CO(g) + H_2(g)$$

Se pasa el vapor por carbono caliente y se forma una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. Sin embargo, debido a que es difícil separar al monóxido de carbono del hidrógeno, éste no es buen proceso para obtener hidrógeno puro. La mezcla de estos dos gases, denominada *gas de agua o gas pobre*, es un combustible excelente.

También el hidrógeno se obtiene como un subproducto en las refinerías de petróleo. En el laboratorio, el hidrógeno puede ser obtenido mediante la reacción de cinc metálico con ácido:

$$Zn(s) + 2H^+ \leftrightarrows Zn^{+2} + H_2(g)$$

Reacciones. La reacción del hidrógeno gaseoso con oxígeno es una de las primeras que hemos estudiado en nuestro curso de química, y sirve como un ejemplo excelente para muchos principios químicos. Esta reacción es usada para producir temperaturas altas en el soplete, que funciona con oxígeno-hidrógeno, debido a la gran cantidad de energía que desprende. Con el flúor se tiene una reacción semejante:

$$H_2(g) + F_2(g) \leftrightarrows 2HF$$

Existen muchas reacciones en las cuales el hidrógeno se combina directamente con los elementos metálicos del grupo I; se combina también directamente con otros metales. Se adiciona directamente a muchos compuestos orgánicos, especialmente donde hay insaturación o una doble ligadura. También elimina el oxígeno de muchos óxidos.

Cuando se combina el hidrógeno con elementos más electronegativos que él mismo, se halla en el estado de oxidación +1. Si la diferencia en electronegatividad es suficientemente mayor, el hidrógeno estará presente como un protón aislado cargado positivamente, pero se encuentran todos los grados de carácter iónico en los enlaces formados de esta manera. Cuando se combina el hidrógeno con elementos electropositivos como el Na, está en el estado −1. Así, los hidruros de los elementos de los grupos I y II forman cristales iónicos cúbicos o hexagonales; conducen la electricidad cuando están fundidos y mediante electrólisis desprenden H_2 en el ánodo. El hidrógeno también forma muchos hidruros covalentes tales como metano, CH_4, silano, SiH_4, y arsina, AsH_3.

También hay sustancias en las cuales el hidrógeno parece estar presente como un protón con un solo electrón; un compuesto de este tipo es el hidruro de uranio, UH_3. Pudiera formularse la pregunta, en varias combinaciones de metales con hidrógeno, acerca de si hay alguna relación estequiométrica entre el hidrógeno y el metal en cuestión.

Una de las propiedades más importantes del hidrógeno es su facilidad para formar *enlaces de hidrógeno*. Hemos tratado esto en relación con el comportamiento del agua, en donde parece que el hidrógeno puede unirse con átomos de oxígeno en dos moléculas diferentes de H_2O al mismo tiempo. El punto de ebullición del agua es anormalmente alto, debido a este tipo de comportamiento; los puntos de ebullición del HF y del NH_3 son también anormalmente altos, y esto parece que se debe a los enlaces de hidrógeno. Estos enlaces también realizan una función importante en muchos sistemas biológicos.

Isótopos. Uno de los descubrimientos más sobresalientes del siglo fue la identificación y el aislamiento del *hidrógeno pesado*. Este es un isótopo del hidrógeno que tiene en el núcleo, en vez de un solo protón, un protón y un neutrón. Se le dio el nombre de deuterio (D), de la raíz griega que significa "dos", debido a su peso atómico, que es aproximadamente 2. También ha sido descubierto un tercer isótopo del hidrógeno con peso atómico aproximadamente de tres, y se le denominó tritio (T); su núcleo está formado de un protón y dos neutrones. Mientras que el deuterio es radiactivamente estable, el tritio se descompone y se le encuentra en la naturaleza solamente a la concentración de 10^{-17} veces la del hidrógeno normal. Debido a la relación entre las masas tan grandes de estos isótopos, se pueden separar más fácilmente unos de otros que cualquiera de los demás isótopos conocidos. Mediante la hidrólisis repetida de fracciones sucesivas de agua, puede ser aumentado el contenido de deuterio del agua y se puede producir D_2O casi 100 por ciento puro.

En cuanto al comportamiento físico y químico, el H, D y T no son tan parecidos como pudiera esperarse en función de los isótopos, pues las diferencias en la masa determinan una variedad apreciable en muchas propiedades físicas y químicas. El uso del deuterio como un elemento marcador, ha sido de gran ayuda al estudio de diferentes mecanismos de muchas de las reacciones.

METALES ALCALINOTERREOS (GRUPO II)

En la tabla periódica, hay varios elementos químicos a los que se les encuentra con dos electrones en su capa externa. Estos pueden dividirse en cinco grupos distintos. Primero que todos, está el helio, el cual se halla aislado; tiene un núcleo con dos cargas positivas, es decir, rodeadas por dos electrones en la primera capa. Como hemos visto, estos dos electrones *s* tienen una configuración estable, de tal manera, que éste es un gas inactivo. Por esta razón, el helio es clasificado como un miembro del grupo VIII, en vez de considerarlo como del grupo II. Siguiendo la búsqueda de elementos con dos electrones en la capa exterior, vemos que se encuentran seis elementos de este tipo en la segunda columna de la tabla periódica (ver las páginas de la pasta posterior). Estos son los elementos berilio (Be), magnesio (Mg) calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), y radio (Ra), a los cuales se les llama *metales alcalinotérreos*, aunque originalmente este nombre se aplicó solamente al calcio, al estroncio y al bario.

A la derecha de los elementos del grupo II, en la tabla periódica se encuentran treinta elementos que se conocen comúnmente como elementos de transición. Casi todos ellos tienen dos electrones *s* en su última capa.

También hay muchos otros elementos con dos electrones en la capa exterior. Por ejemplo, en la doceava columna de la tabla periódica, contando de izquierda a derecha, están los tres elementos Zn, Cd y Hg. Estos tres elementos comúnmente se clasifican como miembros del grupo IIB, y su química será estudiada en el capítulo 23. También notamos una serie de elementos con números atómicos que van desde el 58 (Ce) al 71 (Lu). Estos elementos tienen dos electrones fuera de una capa estable 6-2, pero en el interior hay una cuarta capa parcialmente llena, que está constituida por electrones *f*. Por esta razón, sus propiedades químicas son muy diferentes de las de los elementos del grupo II y están agrupados en una clase particular llamada *lantánidos*. Finalmente, notamos que hay un grupo de elementos que corresponde desde el número atómico 89 (Ac) al número atómico 103 (Lw). Estos son los átomos con número y peso atómico alto y con funciones de onda grandes. Por esta razón, su química es muy diferente de la de los elementos del grupo II y realmente forman una clase específica, como se puede ver en la pasta posterior, tienen incompletas tanto la capa *f* como la *d*. Ahora regresemos a considerar más detalladamente la química de los elementos que, en el sentido más estricto, pertenecen al grupo II.

Los elementos del grupo II, en su forma elemental, son metales algo similares a los elementos del grupo I. Los dos electrones *s* de la capa exterior están en resonancia y así forman enlaces covalentes entre cada ótomo y sus vecinos más cercanos (aproximadamente doce) en la red cristalina. Estos electrones pueden moverse a lo largo de la red metálica bajo la influencia de un potencial eléctrico, de este modo producen una corriente eléctrica. Consecuentemente, estos elementos son buenos conductores, tanto del calor como de la electricidad. Reflejan la luz por la misma razón y tienen brillo como la plata. Por sus dos electrones en resonancia en vez en uno, los enlaces entre los átomos contiguos son más fuertes y, por lo tanto, los metales son más duros y más densos. En la tabla 4 se presentan valores del radio iónico, potenciales de ionización y electronegatividades.

Estado natural y preparación. El berilio (Be), que es el más ligero de estos elementos, es un metal blanco-plateado. Su principal fuente es el mineral que se encuentra en la naturaleza llamado berilo; es un aluminosilicato con la fórmula $(Be_3Al_2)\ (SiO_3)_6$. Este mineral se halla en muy pocos lugares de la tierra, pero existen algunos depósitos relativamente grandes. En el estado de New Hampshire, se han explotado cristales que pesan hasta cinco toneladas. Al berilo cristalino, que tiene un color verde debido a indicios de cromo, se le conoce como *esmeralda.*

El berilio puede prepararse mediante la electrólisis de una mezcla fundida de cloruro de berilio, $BeCl_2$, y cloro de sodio. El berilio, en forma metálica, es usado para hacer ventanas para tubos de rayos X. El berilio también es útil en la producción de aleaciones con propiedades especiales para resortes. El BeO es muy venenoso, y esto limita algo los usos del Be en la industria.

Al magnesio (Mg) se le encuentra en la naturaleza como el carbonato, *magnesita,* y más abundantemente en forma de silicatos, incluyendo *talco, esteatita, asbesto y mica.* Después del sodio, el magnesio es el elemento más abundante en el agua de mar.

El magnesio metálico se puede obtener mediante la electrólisis de cloruro de magnesio fundido, o por la reducción con carbono del óxido de magnesio y también empleando una aleación de hierro y silicio:

TABLA 4. Propiedades de los elementos del grupo II

	No. atómico (carga nuclear)	Radio iónico (Å)	Potencia de ionización (ev)	Electronegatividad
Be	4	0.31	9.32	1.5
Mg	12	0.65	7.6	1.2
Ca	20	0.99	6.1	1.0
Sr	38	1.13	5.7	1.0
Ba	56	1.35	5.2	0.9

Es ampliamente usado en aleaciones de peso ligero para la construcción de aviones y cohetes; pero tiene la desventaja de que se oxida tan rápidamente, que debe considerarse como una sustancia inflamable. En estado puro, el magnesio se quema muy rápidamente aun en presencia del aire, y es uno de los principales constituyentes del polvo de luces de bengala.

Al calcio (Ca) se le encuentra muy abundantemente en la naturaleza. La *piedra caliza* consiste en una mezcla de carbonato de calcio y compuestos silicosos; la *calcita* es una forma más pura de carbonato de calcio. El mármol es una de las formas más comunes del carbonato de calcio; a éste también se le encuentra en las conchas de animales marinos. Otras fuentes de calcio son la dolomita, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$; el yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; la *anhidrita*, $CaSO_4$; *espatoflúor* o *fluorita*, CaF_2; roca fosfórica, principalmente $Ca_3(PO_4)_2$. Los huesos de los animales están constituidos principalmente por fosfato de calcio. En el agua de mar existe una cantidad considerable de calcio en forma de iones, Ca^{+2}. El calcio metálico puede ser preparado mediante la electrólisis del cloruro de calcio fundido, $CaCl_2$. Es usado para desoxidar hierro, acero y cobre; es un constituyente de algunas aleaciones de plomo.

El estroncio (Sr) se encuentra en un mineral llamado *celestina* ($SrSO_4$) y en la *estroncianita* ($SrCO_3$).

El bario (Ba) se encuentra en el mineral *barita* ($BaSO_4$). Debido a su número atómico grande, el bario absorbe fuertemente los rayos X. Cuando se realizan estudios del tracto intestinal, los pacientes generalmente ingieren una mezcla de sulfato de bario y agua, para hacer destacar los órganos en la fotografía de rayos X o en el observador fluoroscópico. Aunque los compuestos de bario son muy venenosos, el sulfato es tan insoluble que el cuerpo no absorbe cantidades apreciables. En los fuegos artificiales se produce un color verde con el nitrato de bario, $Ba(NO_3)_2$, y el clorato de bario, $Ba(ClO_3)_2$.

Compuestos. Los elementos de este grupo tienen dos electrones en la capa exterior; quitar el segundo electrón es mucho más difícil que quitar el primero, debido a la presencia de la carga positiva que queda al salir el primer electrón que produce una fuerza de atracción mayor por el segundo electrón. Por ejemplo, I_z^{I} para formar Be^+ es 9.28 ev; I_z^{II} para formar Be^{+2} es 18.1 ev. El ion magnesio con una sola carga, Mg^+, existe en la forma gaseosa; pero en disolución los únicos iones que se encuentran en disolución son los que tienen dos cargas. Aunque para quitar el segundo electrón se requiere cerca de 400 kcal, la atracción de las dos cargas positivas por las moléculas de agua también desprende mucha energía, ya que se forma el ion con carga doble en disolución acuosa rodeado por dipolos orientados de H_2O. El resultado es que los átomos siempre vuelven a la forma iónica con dos cargas positivas cuando se les da la oportunidad de entrar en disolución acuosa.

Cuando estos elementos se combinan con los halógenos se siguen los mismos principios. La energía desprendida cuando un ion divalente se rodea de iones haluro en una red iónica es tan grande que el compuesto MX_2 siempre se obtiene de acuerdo con la ecuación

$$M + X_2 \rightleftarrows MX_2$$

Todos los metales de este grupo forman óxidos de acuerdo con la ecuación

$$M + \tfrac{1}{2}O_2 = MO$$

Debido a su tamaño grande, el bario y el estroncio forman un peróxido

$$M + O_2 \rightleftarrows MO_2$$

Todos los elementos de este grupo forman sulfuros, seleniuros y telururos de acuerdo con las ecuaciones

$$M + S \rightleftarrows MS$$
$$M + Se \rightleftarrows MSe$$
$$M + Te \rightleftarrows MTe$$

Los nitruros se pueden formar por calentamiento de los elementos en presencia de nitrógeno:

$$3M + N_2 \rightleftarrows M_3N_2$$

En la fig. 10 se representa la gráfica de los valores de ΔG_f° para los óxidos, cloruros y carbonatos de los metales del Grupo II a 25°C. Todos estos compuestos están en la forma cristalina. ΔG_f° disminuye considerablemente al pasar del Mg al

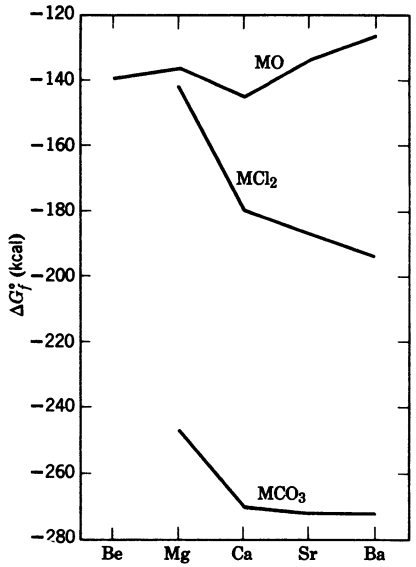


Fig. 10. Energía libre de formación para algunos compuestos cristalinos de los elementos del grupo II a 25°C (Ref. 2).

Ca, y hay un aumento correspondiente de la estabilidad. Los potenciales de ionización y el radio iónico presentan una desviación similar. Después de esta desviación, los compuestos de Ca, Sr y Ba se asemejan entre sí sólo con un ligero aumento en estabilidad, al aumentar el peso atómico.

Se encuentra una relación interesante en el comportamiento de los elementos de este grupo al ir descendiendo en la columna de la tabla periódica. Cuando el Be y Mg metálicos, son expuestos al aire, se corroen, debido principalmente a la formación del óxido; por otra parte, el Ba y el Ra se corroen principalmente debido a la formación del nitruro correspondiente.

Todos los elementos de este grupo forman hidruros:

$$M + H_2 \rightleftarrows MH_2$$

En la fig. 11 se presentan los datos termodinámicos para la formación del BeH_2 (gaseoso) y MgH_2 (sólido). La tendencia es formar MgH_2 en el estado sólido a bajas temperaturas debido, principalmente, a la fuerte unión de estos átomos en el cristal. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, el signo de ΔG_f° cambia de negativo a positivo y el sólido se disocia a la presión de 1 atm para dar Mg y H_2.

Todos estos elementos se disuelven en ácidos para formar hidrógeno gaseoso, y todos ellos, exceptuando al berilio, reaccionan con agua de la siguiente manera:

$$M + 2HOH \rightarrow H_2 + M^{+2} + 2OH^-$$

Como se pudiera esperar, la reacción es muy lenta para el magnesio, pero la velocidad aumenta a medida que aumenta el peso atómico y los elementos se vuelven menos electronegativos.

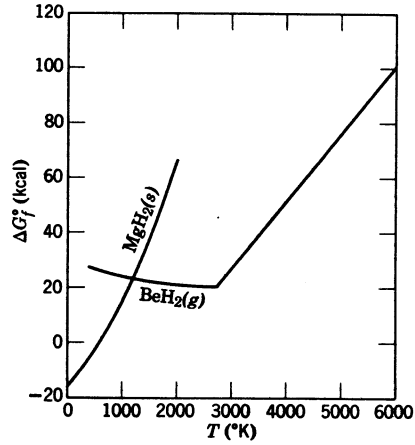


Fig. 11. Energía libre de formación para el BeH_2 y MgH_2 (Ref. 1).

Los compuestos halogenados de este grupo difieren considerablemente en el carácter del enlace. En el berilio, el carácter covalente es elevado y, aunque sus compuestos halogenados son solubles, hay considerable hidrólisis; por otra parte, casi no hay covalencia en los compuestos halogenados de Ba y Ra. La covalencia de los compuestos del berilio también se manifiesta por el hecho de que el $BeCl_2$, $BeBr_2$ y BeI_2 se disuelven en compuestos orgánicos. Lo mismo ocurre con el $MgBr_2$ y MgI_2, pero el MgF_2 es sólo ligeramente soluble.

El hidróxido de berilio es anfótero; se disuelve en ácidos para dar Be^{+2}, y en bases fuertes da el ion berilato. El hidróxido de magnesio tiene una solubilidad baja (1×10^{-4} moles por 1 000 g), y no es anfótero. La *leche de magnesia* es una suspensión de hidróxido de magnesio en agua y se usa para neutralizar la acidez estomacal.

El hidróxido de calcio también tiene una solubilidad baja en agua (0.02 moles por 1 000 g). La disolución acuosa se conoce como *agua de cal* y es útil para la identificación del anhídrido carbónico, con el que forma un precipitado blanco de carbonato de calcio:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightleftarrows \underline{CaCO_3} + H_2O$$

La lechada de cal es una suspensión de hidróxido de calcio en agua. El óxido de calcio (como todos los óxidos del grupo II, excepto para el berilio) se prepara por descomposición térmica del carbonato. En su forma seca se conoce como *cal viva;* cuando se combina con agua para formar $Ca(OH)_2$ se le llama *cal apagada.* Cuando se lava con jabón empleando aguas naturales, se forma un precipitado debido a la presencia de calcio, magnesio y hierro. Los iones de calcio de esta *agua dura* se unen con los iones estearato y oleato del jabón disuelto, para formar sales insolubles; este proceso gasta el jabón y produce un sólido grumoso indeseable que permanece en la ropa. En consecuencia, es conveniente eliminar los iones calcio del agua, para usarse en lavanderías.

Cuando el *agua dura* es usada en calentadores de agua se presenta una acción indeseable semejante; el dióxido de carbono se desprende a altas temperaturas, y produce un depósito de sales de calcio o magnesio en el interior del calentador. Esto puede obstruir los tubos y también reducir la conductividad térmica. Se ha investigado mucho para descubrir medios para prevenir estos efectos del agua dura. Se ha descubierto que la adición de pequeñas cantidades de ciertos compuestos fosfatados evita que se precipite el calcio; pero esta acción todavía no se entiende completamente. Es posible también reemplazar a los iones calcio por otros iones mediante un proceso de intercambio iónico en el cual los iones calcio quedan fijados sobre la superficie de ciertos cristales naturales o preparados artificialmente y liberan iones sodio o iones similares que pasan a la disolución.

LA FAMILIA DEL BORO (GRUPO III)

Como se mostró en las páginas de la pasta posterior, los elementos de esta familia se caracterizan por tener tres electrones en su capa exterior; dos de éstos son electrones *s* y el otro es un electrón *p*. Debido a que los niveles *s* son algo más bajos en energía que los niveles *p*, el tercer electrón está, relativamente, más débilmente enlazado. Por eso encontramos que los potenciales de ionización de los elementos de este grupo son un poco menores que para los elementos correspondientes del grupo II, en los cuales la última capa consiste en dos electrones *s*. Por otra parte, los elementos del grupo IV, que están colocados a la derecha de los electrones *p*, otra vez tienen potenciales de ionización correspondientemente más altos. En la tabla 5 se muestran los valores de I_z, del radio iónico y electronegatividades.

En los elementos del grupo II, todos los átomos en su estado elemental muestran propiedades metálicas debido a los dos electrones de la capa exterior. En el grupo III, el boro, que es el primer elemento, tiene los tres electrones en la capa exterior, pero no es un metal típico. Como se mencionó anteriormente, casi no tiene conductividad eléctrica (resistividad, $\rho = 2 \times 10^{12}$ ohmios cm; cf. Na: $\rho = 5 \times 10^{-6}$ ohmios cm) y sus propiedades lo colocan definitivamente en la hilera diagonal de los elementos que incluyen al silicio, arsénico, y teluro, que están colocados en la parte intermedia entre los metales verdaderos y los elementos completamente no metálicos. A medida que se desciende en la columna de los elementos del grupo III, el aluminio es un metal verdadero con buena conductividad y demás propiedades características de esta clase de elementos. De hecho, se utiliza para fabricar cables para líneas transmisoras de electricidad. El aluminio es importante como un material estructural, por tener una densidad muy baja. Es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre. A manera de contraste, el boro es relativamente escaso; esto puede deberse al hecho de que su núcleo se trasmuta fácilmente en otros elementos por bombardeo con rayos cósmicos. Tales bombardeos han ocurrido, naturalmente, a través de miles de millones de años durante los cambios que establecieron la abundancia relativa de los elementos que hoy se observa. El galio, indio y talio son elementos metálicos. No se les encuentra concentrados en depósitos ni han sido usados comercialmente.

TABLA 5. Propiedades de los elementos del grupo III

	Núm. atómico (carga nuclear)	Radio iónico (Å)	Potencial de ionización (ev)	Electronegatividad
B	5	0.20	8.3	2.0
Al	13	0.50	6.0	1.5
Ga	31	0.62	6.0	—
In	49	0.81	5.8	—
Tl	81	0.95	6.1	—

Boro. Comparado con el berilio, el pequeño tamaño del átomo de boro, junto con su gran carga nuclear, hace de él un elemento sin propiedades metálicas verdaderas. Su química se asemeja mucho más a la del silicio que a la de otros miembros de su propia familia. Su punto de fusión es extremadamente alto, y esto sugiere que en el estado sólido hay unión fuerte entre los átomos individuales. Como todos los elementos del grupo III, éste tiene un estado de oxidación de $+3$, pero su tendencia a formar enlaces covalentes produce un gran número de compuestos no comunes, particularmente con el hidrógeno.

En el estado elemental, el boro existe tanto en forma cristalina como amorfa. Fue obtenido por Moissan reduciendo óxido bórico con magnesio, pero el producto contiene considerable cantidad de magnesio como impureza. El boro metálico puro se puede obtener por electrólisis del óxido fundido; cuando funde y se enfría, el líquido solidifica en forma cristalina. Este material se caracteriza por su dureza extrema, por su opacidad con un ligero lustre metálico, y, como se mencionó anteriormente, casi no tiene conductividad eléctrica a la temperatura ambiente. Cuando se calienta a 600° C, la conductividad aumenta cien veces; la conductividad eléctrica disminuye con la temperatura en los metales normales; por eso, el comportamiento del boro no es típico de metales.

El boro, en el estado elemental, puede ser oxidado solamente bajo condiciones extremas a temperatura ambiente. Es necesario usar ácido nítrico concentrado, flúor u otros reactivos de esta clase. Cuando se funde con NaOH y $NaNO_3$, reacciona para formar boratos. El boro, con metales, forma compuestos tales como AlB_2 y Mg_3B_2.

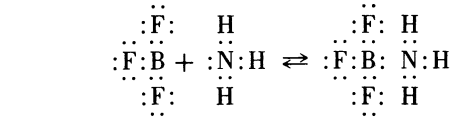
Pudiera esperarse que el boro formara compuestos como el BH_3, pero esta molécula es inestable a la temperatura ambiente. Solamente se conocen compuestos más complejos como el B_2H_6 (diborano), $B_{10}H_{14}$ (decaborano), y otros compuestos de este tipo. Las estructuras de estos compuestos sólo han sido determinadas hasta hace poco y serán tratadas con algún detalle en el capítulo 24.

Estos hidruros de boro se oxidan para dar compuestos complejos, muchos de los cuales no han sido todavía completamente identificados. Cuando se calientan solos, se descomponen en boro e hidrógeno y, con agua, dan hidrógeno y ácido bórico. Este es un compuesto con fórmula H_3BO_3 y es el punto de partida para otros muchos compuestos más complejos de la familia de los boratos. Es un ácido extremadamente débil con el valor $K_I = 6.0 \times 10^{-10}$. En disolución, tiene propiedades antisépticas y, debido a su baja acidez, puede ser usado para lavar tejidos delicados, tales como los que se encuentran en el ojo humano.

El bórax es el más común de los boratos (fórmula: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$); los átomos de boro y oxígeno se combinan para formar anillos algo parecidos a los que se presentan en los compuestos del carbono. El bórax reacciona con Ca^{+2} para formar borato de calcio insoluble. Disuelve también muchos óxidos metálicos para formar boratos fácilmente fusibles, y, por esta razón, se usa ampliamente como fundente en operaciones de soldadura. Un fundente es útil debido a que la mayoría de los metales tienen más o menos cubiertas delgadas de óxidos en sus superficies y, cuando se desea unir muy bien dos superficies metálicas mediante otros átomos

de metal, como los de la soldadura, es necesario eliminar estos recubrimientos de óxidos, de tal manera que los átomos del metal estén en contacto directo para ser unidos. Mediante la eliminación del recubrimiento con algún fundente que pueda lavarse, la red metálica aparece y se unirá directamente con la otra red metálica.

El boro forma trihalogenuros debido a los tres electrones de la capa exterior. Estos son BF_3, BCl_3, BBr_3, BI_3, todos son sustancias moleculares. Sin embargo, cuando se escribe la fórmula de uno de estos compuestos, se observa claramente que hay solamente seis electrones rodeando el átomo de boro. Por eso, cuando algún otro compuesto puede acercarse a uno de estos halogenuros y proveer electrones para dar un total de ocho alrededor del boro, hay una tendencia a formar una unión. Esto se ilustra con la formación del compuesto BF_3NH_3:



Aluminio. En términos de uso industrial, el aluminio es el elemento más importante del grupo III. Este es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre y, por lo tanto, es fácilmente asequible. Es estable en contacto con la atmósfera de la Tierra, formando una capa de óxido de aluminio que lo protege en contra de una oxidación posterior. El aluminio es un material de construcción extremadamente útil cuando se desea peso ligero y alta resistencia de tensión. También se usa mucho en utensilios domésticos.

Por muchos años, el aluminio no se usó ampliamente en la industria debido a que el método de preparación era muy costoso. Originalmente, fue preparado mediante la reducción del cloruro de aluminio con potasio de acuerdo con la reacción

$$AlCl_3 + 3K \rightleftarrows Al + 3KCl$$

El costo del metal así producido era de 150 dólares por libra. Durante el siglo diecinueve, fue llevada a cabo una investigación intensa, para desarrollar un método mejor en la producción del aluminio; finalmente, en 1886, Charles M. Hall en América y P. L. T. Héroult en Francia perfeccionaron un método electrolítico. Recientemente el precio ha bajado a 20 centavos dólar por libra.

El mineral más importante de aluminio es la *bauxista*, $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$. El aluminio también se encuentra en otras formas, tal como en el mineral *criolita*, Na_3AlF_6; en minerales como aluminosilicatos complejos, como arcilla y *feldespato* $KAlSi_3O_8$. El rubí y el zafiro consisten en gran parte en óxido de aluminio, Al_2O_3.

En la preparación comercial del aluminio, la bauxista se purifica y se convierte en aluminato de sodio, en el cual existe en la forma de ion aluminato, $Al(OH)_4^-$. Este se precipita como hidróxido de aluminio y se incinera hasta óxido, el cual se disuelve después en criolita fundida. Después se somete a electrólisis; el cambio ocurre de acuerdo con la ecuación

$$2Al_2O_3 \rightleftarrows 4Al + 3O_2$$

El aluminio metálico reacciona con óxido férrico para producir hierro y óxido de aluminio (reacción de la *termita):*

$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$$

La temperatura asciende tanto que el hierro y el óxido de aluminio se vuelven líquidos, y por esta razón el proceso es útil para soldar piezas grandes de hierro o acero.

La ecuación para la reacción de la celda que da el potencial de oxidación es

$$Al(s) \rightleftarrows Al^{+3}(aq) + 3e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = +1.66 \text{ v}$$

El aluminio es un buen agente reductor, debido a la tendencia que tiene de dar fácilmente electrones a otras sustancias. No da con facilidad estos electrones debido a que se elimina de un átomo neutro de aluminio ($I^{I}_{z} + I^{II}_{z} + I^{III}_{z} = 53$ ev); el alto valor de $\mathcal{E}^\circ$ es posible explicarlo sólo mediante la energía de hidratación del Al^{+3} que es muy alta, más de 1 000 kcal.

Cuando el aluminio se combina directamente con el oxígeno, obtenemos

$$4Al(s) + 3O_2(g) \rightleftarrows 2Al_2O_3 + 800 \text{ kcal}$$

La formación de este óxido sobre la superficie del metal bajo condiciones atmosféricas proporciona un recubrimiento inerte, que es lo que hace que el aluminio sea estable cuando se usa como material de construcción y para utensilios. Esta película protectora de óxido también se forma en presencia de ácido nítrico; por lo tanto, el aluminio no se disuelve fácilmente en ácido nítrico concentrado, no obstante, sí se disuelve fácilmente en ácido clorhídrico de acuerdo con la reacción

$$2Al(s) + 6H^+ \rightleftarrows 2Al^{+3} + 3H_2(g)$$

El aluminio también pasa a disolución en condiciones básicas de acuerdo con la ecuación

$$2Al(s) + 2OH^- + 6H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)^-_4 + 3H_2(g)$$

Esta doble capacidad para formar disoluciones tanto en medio ácido como básico hace al aluminio anfótero. La relación entre el hidróxido de aluminio y los iones oxhidrilo e hidrógeno también puede escribirse:

$$Al(OH)^-_4 \rightleftarrows Al(OH)_3 + (OH^-)$$
$$3H^+ + Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{+3} + 3H_2O$$

Después de un tiempo de reposo el hidróxido de aluminio se vuelve más y más insoluble, evidentemente esto es debido a los puentes de oxígeno formados entre las moléculas vecinas. Este es un ejemplo de un compuesto en el que los iones

pueden formar muchas uniones unos con otros y, por lo tanto, se comportan como iones complejos muy grandes, análogos a la estructura de moléculas complejas orgánicas con muchas ligaduras entre los átomos. Sin embargo, una "ligadura" entre iones es relativamente débil, comparada con el enlace carbono-carbono.

Los factores que afectan el comportamiento del ion con respecto al agua también influyen en su parte con respecto a los halógenos. Por ejemplo, es posible formar en disolución varios iones, los cuales combinan aluminio y flúor, tales como AlF^{+2}, AlF_2^+, AlF_3, AlF_4^-, AlF_5^{-2}. En el mineral criolita, el aluminio se encuentra combinado con flúor en la forma del ion AlF_6^{-3}. El aluminio con cloro, también forma compuestos interesantes e importantes. La proporción normalmente es de un átomo de aluminio a tres átomos de cloro; a bajas temperaturas en el estado de vapor, hay moléculas definidas con la fórmula Al_2Cl_6, pero el cloro forma moléculas de $AlCl_3$ en el estado cristalino o a temperaturas altas en el vapor. Como contraste, el bromo forma la molécula Al_2Br_6 tanto en el estado de vapor como en el sólido.

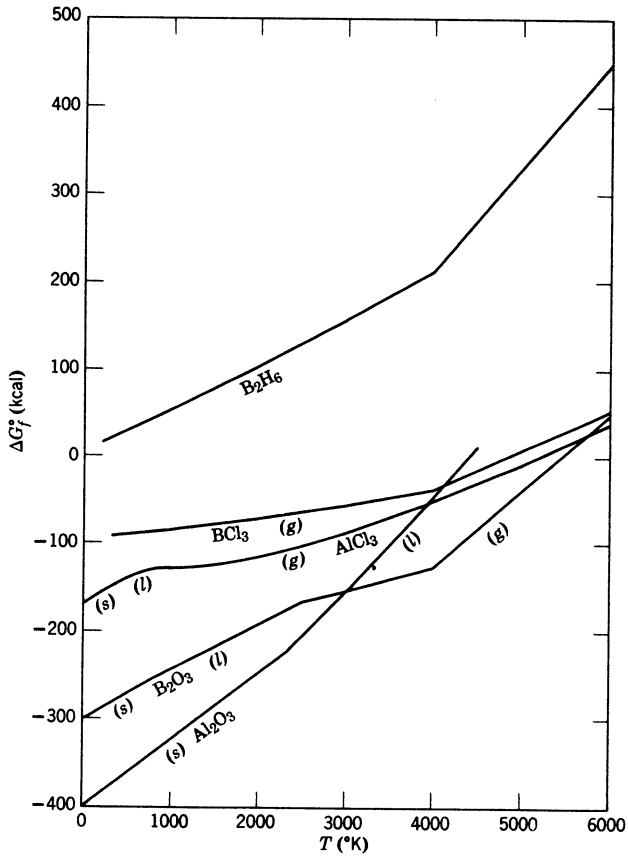


Fig. 12. ΔG_f° para algunos compuestos de B y Al (Ref. 1).

Otro compuesto importante es el sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$; en disolución, da los iones triplemente cargados Al^{+3}, y tres de los iones sulfato ordinarios, SO_4^{-2}. Esta es la sal soluble de aluminio más barata, y se usa en gran escala en la industria de colorantes, en la manufactura de papel, y en la purificación de agua por reacciones con las cuales se forma hidróxido de aluminio.

Relaciones termodinámicas. En la fig. 12 se representan gráficamente algunos de los valores de la energía libre de formación para unos cuantos compuestos de boro y de aluminio. El B_2H_6 tiene un alto contenido de energía libre en relación con sus elementos, y aún más alto con respecto a sus productos de oxidación el B_2O_3 y el H_2O. Los dos óxidos tienen los valores más bajos de ΔG_f°, con curvas más o menos paralelas. Es interesante que el B_2O_3 cae abajo del Al_2O_3 a las temperaturas más altas, aun cuando debe recordarse que los valores en estas regiones de temperaturas altas están basados, en su mayor parte, en cálculos teóricos.

Galio, indio y talio. La química de estos compuestos será considerada en el capítulo 20, que trata de todos los elementos que tienen una capa de electrones internos del tipo 2-6-10.

PROBLEMAS

(Los datos necesarios para la resolución de estos problemas se encontrarán en las tablas y figuras de este capítulo y en el apéndice.)

1. Calcular la presión del H_2 que estará en equilibrio con 1 atm de LiH gaseoso y Li líquido a 1 000° K.

2. Si se coloca Li_2O en un vaso cerrado con vacío interior y se calienta a 1 000° K, ¿cuál será la presión del O_2 cuando se alcance el equilibrio? *Resp.* $\sim 10^{-48}$ atm.

3. A partir de la curva de la fig. 8, hacer una estimación del valor de ΔS_f° y de ΔH_f° a 700° K para la formación de NaCl a partir de sus elementos, y compararla con los valores en la fig. 9.

4. Calcular ΔG_f° a 1 500° K para la reacción

$$Li_2O(s) + H_2O(g) \rightleftarrows 2LiOH(g)$$

Resp. $\sim +$ 18 kcal.

5. Establecer la relación entre la electronegatividad y la energía libre de formación de los carbonatos de los elementos de este grupo.

***6.** Calcular los valores de ΔG_f° y construir un diagrama de la curva para la reacción

$$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

7. Calcular la presión de O_2 sobre Al_2O_3 a 1 000° y a 4 500° K.

Resp. $\sim 10^{-47}$ atm a 1 000°K.

***8.** Calcular los valores de ΔS_f° y hacer un diagrama para el BCl_3 y el $AlCl_3$ desde 2 000° K a 6 000° K. Hacer comentarios comparando las dos curvas.

20

Química de los subgrupos del cobre, cinc, galio y germanio

En el capítulo anterior examinamos los grupos I, II y III de la tabla periódica. En cada uno de estos elementos, había una capa de electrones internos con una configuración de gas raro, y el número de electrones de valencia correspondió al número del grupo, un electrón de valencia para el litio en el grupo I, dos electrones de valencia para el berilio en el grupo II, y así sucesivamente. Debido a la naturaleza de su estructura electrónica, estos metales tienen las propiedades químicas más simples de todos los elementos.

Según continuamos nuestro estudio de otros elementos metálicos en este capítulo, es natural proseguir, en columnas sucesivas, con los elementos que tienen uno o más electrones de valencia, pero situados por encima de una capa interna de dos electrones *s*, seis electrones *p*, y diez electrones *d*. Este conjunto de doce elementos metálicos se encuentra en la esquina inferior derecha de la tabla periódica (ver páginas en la pasta posterior); y, comparándolo con los metales de capa interna 2-6, encontramos similitudes y diferencias notables tanto en el comportamiento físico como en el químico. Este conjunto de metales se divide en subgrupos, IB, IIB, III y IV, los números romanos indican el número de electrones que normalmente están situados fuera de la médula atómica. Esta similitud en los electrones de valencia y las diferencias en la médula atómica pueden ser vistas sin dificultad en los diagramas de estructura electrónica en la tabla 1.

PROPIEDADES EN EL ESTADO METALICO

La figura 1 es un diagrama de los puntos de fusión y de ebullición para este grupo de doce elementos metálicos. En los valores para los tres primeros (Cu, Ag, Au), vemos inmediatamente la gran diferencia entre los elementos con capas electrónicas internas 2-6-10 y la de los metales alcalinos con 2-6. De los metales alcalinos, el litio tiene el mayor punto de fusión, 179° C; y, según descendemos en los elementos de la columna hacia el cesio, el punto de fusión llega casi a la tempera-

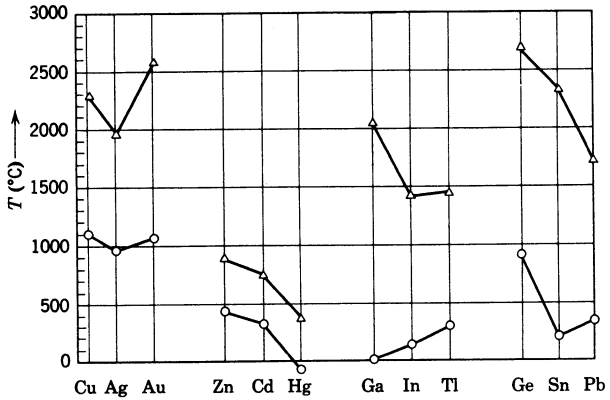


Fig. 1. Puntos de ebullición (Δ) y puntos de fusión (°) de los metales de capas electrónicas internas 2-6-10.

tura ambiente de 28.4° C; pero los puntos de fusión de Cu, Ag y Au caen cerca de 1 000° C y, de manera similar, los puntos de ebullición de estos metales de capas electrónicas internas 2-6-10 están en los límites de 1 000° C, mucho más altos que aquéllos de metales de capas electrónicas internas 2-6.†

Se observa también una diferencia sorprendente en el comportamiento químico. Los metales alcalinos son tan activos que nunca se encuentran en la naturaleza en el estado metálico elemental. Reaccionan vigorosamente tanto con el oxígeno como con el agua y no pueden conservarse durante un tiempo considerable bajo las condiciones atmosféricas. Por otra parte, el cobre, la plata y el oro se encuentran en todo el mundo en el estado metálico elemental; son tan inertes que pueden existir sin reaccionar ni con el oxígeno ni con el agua por millones de años.

Debido a esta propiedad, estos tres metales han sido usados durante siglos para hacer monedas que deban resistir el uso y la exposición al aire y a la humedad; por esta razón, a estos metales se les llama frecuentemente el grupo "de acuñar". Al ir descendiendo en la columna, la facilidad de oxidación disminuye; tanto el cobre como la plata experimentan fácilmente oxidación en su superficie (enmohecimiento), pero el oro mantiene su brillo por siglos. Si procedemos a examinar la tabla periódica, vemos que al avanzar hacia la derecha, la actividad aumenta; por eso encontramos que el ácido diluido oxida fácilmente al cinc; sin embargo, la velocidad de oxidación de muchos de estos metales con el aire, es retardada por la formación de una cubierta protectora; en el caso del cinc, esta cubierta parece ser $Zn_2(CO_3)(OH)_2$.

Es interesante notar que el cobre y el oro son los únicos metales en este grupo que poseen color. Siempre que exista un color en un compuesto químico, hay evi-

† Esta relación no es evidente; sin embargo, cuando comparamos el grupo II con el grupo IIB. En esta comparación encontramos que los elementos del grupo IIB tienen los puntos de fusión más bajos. De hecho, el mercurio tiene el punto de fusión más bajo (−39° C) de todos los metales.

dencia de un nivel de baja energía, el cual puede ser excitado por un fotón de luz visible, con una energía entre 1 y 3 ev. Si examinamos las estructuras electrónicas del cobre, la plata y el oro, encontramos que los tres iones monovalentes experimentan la transición $d^{10} \rightarrow d^9s^1$. La energía necesaria para esta transición es 2.7 ev para el cobre, 4.8 ev para la plata y 1.9 ev para el oro. Así, el cobre y el oro absorben luz visible y son coloridos, mientras que la plata absorbe en el ultravioleta invisible y, en consecuencia, es un metal blanco plateado.

En la fig. 2 aparece la gráfica de los potenciales de ionización para estos doce metales, incluyendo valores para quitar el segundo y tercer electrones para algunos elementos. Es interesante comparar éstos con los valores para los metales alcalinos. Por ejemplo, el potasio se asemeja mucho al cobre, ya que éste es exactamente como aquél, excepto que tiene capas electrónicas internas 2-6 en vez de 2-6-10. El potencial de ionización para el potasio es 4.32 ev, comparado con el del cobre que es 7.68 ev. Como se puede ver en dicha figura, los valores de I_z^{I} para el cinc, el cadmio y el mercurio son más altos que aquéllos de metales de acuñar vecinos; los valores disminuyen para el galio, el indio y el talio, y aumentan nuevamente hasta llegar cerca de los valores de los metales para acuñar, cuando llegamos al germanio, estaño y plomo.

Como consecuencia de estos potenciales de ionización a los metales alcalinos normalmente se les encuentra en compuestos en el estado de $+1$; por tanto, es fácil quitar un electrón externo *s*, pero es casi imposible quitarlo de las capas electrónicas internas 2-6. Por otra parte, en el Cu, Ag y Au los electrones de las capas internas 2-6-10 pueden quitarse más fácilmente, y participar también en enlaces covalentes. Por eso encontramos que los estados Cu^{+2} y Au^{+3} son comunes, proporcionando la energía extra para la unión de otros átomos al átomo central de cobre en los procesos que son esencialmente formación de complejos.

En la tabla 1 están enumerados los potenciales de oxidación-reducción para varios de estos metales, junto con los valores para el potasio y el rubidio como vía de comparación. A no ser que se especifique otra cosa, el valor mostrado es para la reacción en la cual el metal forma el ion desprendiendo uno o más electrones, indi-

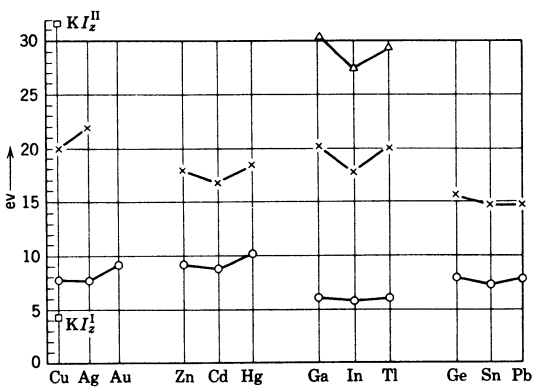
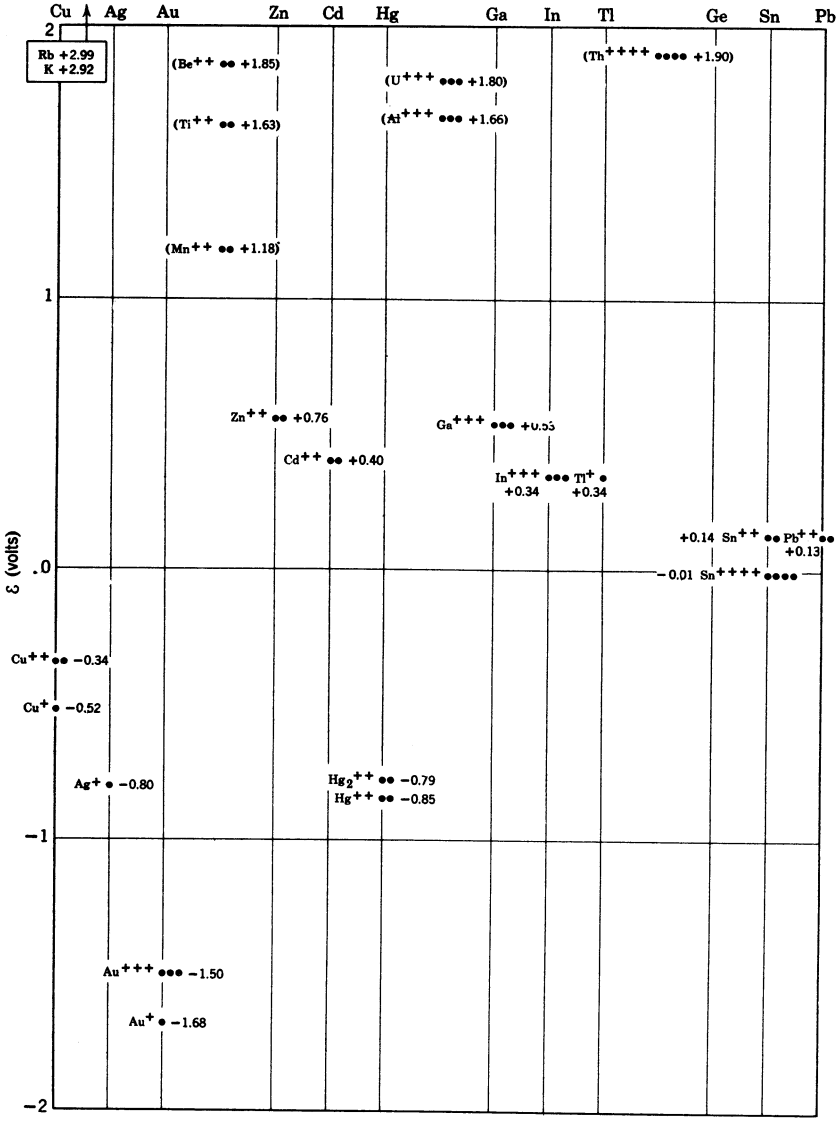


Fig. 2. Potenciales de ionización de los metales de capas electrónicas internas 2-6-10:

TABLA 1. Potenciales de oxidación-reducción (Ref. 3)



cándose además, el número de cargas. Los potenciales de oxidación dan un indicio del carácter inerte de estos elementos IB en el estado metálico, los valores son mucho más bajos que los de los elementos del grupo I. En este estudio trataremos cada elemento considerando primero su estado metálico y posteriormente la química de sus compuestos.

Cobre. Este elemento tiene alto grado de pureza en estado nativo. Se halla también formando sulfuros y óxidos. Cuando se desea cobre de gran pureza, se refina mediante electrólisis a partir del sulfato de cobre, $CuSO_4$. El cobre impuro se coloca en la pila desempeñando la función de ánodo, y el cobre puro aparece en el cátodo como un depósito. La plata y el hierro, sus principales impurezas, son eliminados. Si el voltaje aplicado a la pila electrolítica se conserva justamente por debajo del necesario para que la plata se deposite, se evita que las impurezas de plata en el ánodo pasen a formar parte de la disolución; afortunadamente, a este voltaje, también se evita que otras impurezas, como el hierro, pasen a formar parte de la disolución y se depositen en el cátodo. Por lo tanto, si se conserva el voltaje en el valor correcto, el cobre se deposita en forma muy pura.

Aunque los valores de potenciales de ionización —altos ordinariamente— no dan idea de alta conductividad eléctrica, de hecho el cobre ocupa el segundo lugar en facilidad para conducir la electricidad, siendo solamente sobrepasado por la plata. Por ser aquél más barato que ésta, es el metal que más se usa para conducción eléctrica; para este fin se producen tres o cuatro millones de toneladas por año. Con el cobre y otros metales se forman varias aleaciones que tienen usos especiales. La adición de cinc lo endurece, formando aleaciones generalmente clasificadas como latón; con estaño se preparan las aleaciones llamadas bronces: son manganeso, níquel y hierro se preparan aleaciones resistentes particularmente a la corrosión: a éstas se las conoce como metales *Monel.* En su estado nativo, el cobre sólo se oxida lentamente, así es que pueden ser expuestos al aire tanto barras como alambres y objetos útiles de cobre durante muchos años, sin que se deterioren considerablemente.

Plata. Una gran parte de la plata producida en el mundo proviene de los residuos que se obtienen en la producción de cobre. Sin embargo, como el cobre, la plata también se encuentra en la naturaleza como sulfuro, Ag_2S. En su forma elemental, la plata tiene gran brillo, pero es un metal muy blando, y eso lo hace poco práctico para fabricar monedas, artículos de mesa y joyería, a menos que se use en aleación con otro metal como el cobre para aumentar su dureza y durabilidad. El metal puro se oxida lentamente, opacándose el lustre por la formación de una capa delgada de óxido o sulfuro que la hace perder su aspecto atrayente.

Oro. El oro elemental se encuentra en la naturaleza en forma de partículas finas y como pepitas; se le encuentra también combinado con elementos del sexto grupo de la tabla periódica (v.gr., $AuTe_2$). El oro tiene mucha menos tendencia a formar revestimientos de óxido y sulfuros y es más valioso que la plata, tanto para joyería como para otros propósitos ornamentales. Durante miles de años éste ha sido un metal seleccionado para la fabricación de monedas teniendo mejor precio debido a su color y lustre agradables. Como la plata, frecuentemente se le mezcla con cobre para formar una aleación, con la cual se aumenta su dureza.

Cinc. La principal fuente de cinc es el mineral, ZnS, llamado *blenda de cinc* o *esfalerita.* En el proceso de refinación del mineral los pasos son semejantes a los seguidos para el cobre; calentamiento en presencia de aire, lo cual convierte el azufre en dióxido de azufre quedando óxido de cinc, ZnO; éste es calentado después con carbonato y reducido a cinc metálico. Las ecuaciones son:

$$2ZnS + 3O_2 \rightleftarrows 2ZnO + 2SO_2$$
$$ZnO + C \rightleftarrows Zn + CO$$

Como la mayoría de los metales, el cinc forma una cubierta de óxido, pero no se corroe como el hierro. Por esta razón, un revestimiento ligero de cinc sobre el hierro protege a este último; este producto es denominado hierro galvanizado. Como se mencionó antes, la aleación de cinc-cobre (latón) produce un material importante para estructuras.

Cadmio. Al cadmio se le encuentra en la naturaleza principalmente como una impureza en minerales de cinc en una relación de 200 a 1, aproximadamente. Al igual que el cinc se encuentra formando un sulfuro de pureza regular llamado *greenoquita.*

Mercurio. Como sus *congéneres,* el cinc y el cadmio, el mercurio se encuentra como sulfuro, HgS, denominado *cinabrio.* Además, está frecuentemente aleado con oro y plata, o en estado elemental.

El mercurio tiene muchos usos importantes aunque es tóxico. Debido a que es un líquido que se congela solamente a bajas temperaturas (−39°C) y que se dilata uniformemente en un amplio intervalo según aumenta la temperatura, es usado como fluido para termómetros. En estado de vapor, conduce la electricidad, y cuando se le aplica suficiente voltaje, da lugar a un arco. En estos procesos de conducción emite una luz característica, siendo verde en la parte visible del espectro pero conteniendo, además, ultravioleta; así es que las lámparas de mercurio se usan para broncear la piel en el invierno. Las aleaciones de mercurio son denominadas amalgamas y algunas de éstas son usadas para tapar las caries en los dientes.

Galio, indio y talio. Son elementos raros que se encuentran en la naturaleza solamente en cantidades mínimas. El indio y el talio se hallan en minerales de plomo, cinc y hierro. El problema clave en la preparación de cualquiera de estos tres metales radica en la separación de sus pequeñísimas cantidades, para obtener el metal en forma pura. El galio tiene un punto de fusión muy bajo (30°C), algo superior al mercurio, pero su punto de ebullición es muy alto; éste tiene un intervalo líquido más grande que cualquier sustancia conocida; es durísimo, aunque posee tan poca resistencia a la tensión, que es frágil. Por otra parte, tanto el indio como el talio son blandos.

Germanio, estaño y plomo. Estos elementos también se presentan principalmente como sulfuros; al estaño se le encuentra como óxido SnO_2; a partir de estas fuentes, tanto el estaño como el plomo han sido obtenidos en forma metálica desde los principios de la civilización. El estaño ha sido considerado particularmente valioso debido a su resistencia a la corrosión y el plomo ha sido usado debido a su alta densidad y maleabilidad. Antes había muy poca demanda por el germanio; pero, a partir de 1950 se ha desarrollado un componente electrónico del tipo de estado sólido, llamado *transistor*, aprovechando las propiedades eléctricas de este elemento, el cual es clasificado más bien como metal semiconductor que como un verdadero conductor.

El estaño existe en tres tipos diferentes de red cristalina; por debajo de 18°C, cambia a la forma no metálica, de color gris y extremadamente frágil. (Cuando se producían manchas grises en los tubos de estaño, de los órganos, al permanecer durante mucho tiempo a temperaturas bajas, el diagnóstico era "enfermedad del estaño".)

COMPUESTOS Y QUIMICA

Para mostrar las relaciones entre estos doce elementos, tanto los colocados horizontal como verticalmente en la tabla periódica, se enumeran algunos de los iones más comunes y compuestos que se forman a partir de estos elementos en la tabla 2. En la parte superior de la columna, también se presentan los diagramas de la estructura electrónica para cada elemento.

Iones. En los metales de capas electrónicas internas 2-6, encontramos que los iones formados fueron casi exclusivamente aquéllos en los cuales se quitaron: un electrón en el grupo I, dos electrones en el grupo II y tres electrones en el B y el Al. Para estos metales de capas 2-6-10, la situación es más complicada. Según se mostró en la fig. 2, por puntos marcados con cuadros pequeños a la izquierda, solamente se requieren cerca de 4 ev para quitar el primer electrón de la capa *s* en el potasio; pero se requieren cerca de 32 ev para quitar un electrón (II) de la capa fundamental 2-6. A modo de contraste, se requieren cerca de 7.5 ev para quitar un electrón de valencia de la capa externa del cobre, pero se necesitan solamente 20 ev para quitar el electrón de la capa fundamental. Como resultado, encontramos iones cobre con una y dos cargas positivas, teniendo estos últimos, una pérdida de dos electrones por átomo. Realmente, en disolución, debido a otros factores de energía, como el calor de hidratación, resulta que el ion Cu^{2+} es el más estable; éste es conocido como el *ion cúprico*. El ion Cu^{+} (cuproso) generalmente es inestable en disolución y tiene tendencia a reducirse y oxidarse para tomar los estados doblemente cargados.

$$2Cu^{+} \rightarrow Cu^{+2} + Cu(s)$$

El Cu_3N, el Cu_2SO_4 y el CuSCN, son compuestos en estado cuproso; el Cu_2O solamente se obtiene a temperaturas mayores de 1 000°C con O_2 a la presión normal.

Al estudiar los iones de los metales alcalinos, encontramos que había un grupo de moléculas de agua alrededor del ion en disolución acuosa, pero probablemente no unidos por covalencia real. Se cree que el ion cúprico existe, generalmente, en el cobre, en disolución acuosa como $Cu(H_2O)_4^{+2}$. En presencia de amoníaco, este ion también puede existir como un ion complejo, $Cu(NH_3)_4^{+2}$: Por lo tanto, no tan sólo hay una tendencia a perder electrones del grupo de diez en la capa *d*, sino también la hay a formar enlace con estos electrones. Además, cuando el cobre se combina con un elemento como el cloro, parece que los enlaces tienen un carácter mucho más covalente que en el caso del NaCl.

TABLA 2. Iones y compuestos importantes

(Los paréntesis que encierran al *ion completo* o al compuesto son para indicar inestabilidad)

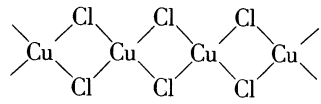
	Cu 10 6 6 2 2 2 1	Ag 10 10 6 6 6 2 2 2 2 1	Au 14 10 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 1
+ 3			(Au^{+3}) $AuCl_4^-$
+ 2	$Cu(H_2O)_4^{+2}$ $Cu(NH_3)_4^{+2}$ $CuCl_2(H_2O)_2$ CuO $CuCl_3(H_2O)^-$ $Cu(OH)_2$ CuS	(Ag^{+2})	
+ 1	(Cu^+) CuCl CuCN Cu_2O Cu_2S	Ag^+ $Ag(NH_3)_2^+$ AgCl $Ag(CN)_2^-$ Ag_2O Ag_2S	(Au^+) $AuCl_2^-$ $Au(CN)_2^-$ AuCl
	Ga 10 6 6 1 2 2 2 2	In 10 10 6 6 6 1 2 2 2 2 2	Tl 14 10 10 10 6 6 6 6 1 2 2 2 2 2 2
+ 4			
+ 3	Ga^{+3} $GaCl_3$ $Ga(OH)_3$ Ga_2O_3 Ga_2S_3	In^{+3} $InCl_3$ $In(OH)_3$ In_2O_3 In_2S_3	(Tl^{+3}) $TlCl_4^-$ $TlCl_3$ $Tl(OH)_3$ Tl_2O_3 Tl_2S_3
+ 2	$(GaCl_2)$	$(InCl_2)$	
+ 1	(Ga_2O)	(InCl)	Tl^+ Tl_2S TlOH Tl_2O

La química estructural de los complejos de cobre es muy variada. Como una primera aproximación, el $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ y el $Cu(NH_3)_4^{+2}$ son estructuras coplanares cuadradas. Pero hay evidencias de que los enlaces en la disolución del complejo azul de amoníaco (que es usado frecuentemente en la prueba analítica para el cobre) son realmente más complicados. Aparentemente, cuatro de los grupos unidos están colocados en los vértices de un cuadrado con el ion cúprico en el centro. Los dos grupos restantes se encuentran algo lejanos, abajo y arriba del plano de la molécula, y conducen a una estructura coplanar cuadrada, si incluimos solamente a los vecinos más cercanos; pero ésta es octaédrica si encierra a todos los de los alrededores. Se encuentra un comportamiento similar para otros complejos de cobre, comportamiento que ha sido predicho teóricamente mediante deducciones de la teoría del campo cristalino de iones complejos que fue tratada brevemente en el capítulo 25.

Los complejos divalentes de cloruro de cobre tienen una tendencia a formar cadenas. Por ejemplo, en el $CuCl_2$ sólido tenemos cadenas infinitas del tipo

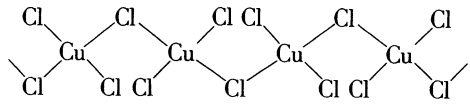
TABLA 2. (Continuación)

	Zn 10 6 6 2 2 2 2	Cd 10 10 6 6 6 2 2 2 2 2	Hg 14 10 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2
+ 3			
+ 2	$Zn(H_2O)_4^{+2}$ $Zn(NH_3)_4^{+2}$ $ZnCl_2$ $Zn(OH)_2$ $Zn(OH)_4^{-2}$ ZnO ZnS	$Cd(H_2O)_4^{+2}$ $Cd(NH_3)_4^{+2}$ $CdCl_2$, CdI_4^{-2} $Cd(OH)_2$ CdO CdS	Hg^{+2} $HgCl_2$ $HgNH_2Cl$ HgI_4^{-2} HgO HgS
+ 1			Hg_2^{+2} Hg_2Cl_2 (Hg_2S)
	Ge 10 6 6 2 2 2 2 2	Sn 10 10 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Pb 14 10 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2
+ 4	GeH_4 H_2GeF_6 $GeCl_4$ Na_2GeO_3	Sn^{+4} SnH_4 $SnCl_4$ Na_2SnO_3 SnO_2 SnS_2	Pb^{+4} H_2PbCl_6 $(PbCl_4)$ H_2PbF_6 PbO_2
+ 3			Pb_2O_3
+ 2	Ge^{+2} GeO	Sn^{+2} $SnCl_2$ SnO SnS	Pb^{+2} $HPbO_2^-$ $PbCrO_4$ $PbCO_3$ $PbSO_4$ PbO PbS
+ 1			Pb_2O



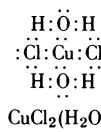
En esta estructura las cadenas están empacadas juntas, de modo que cada cobre tiene abajo y arriba de él un átomo más de cloro ligeramente más lejos que los que están en la cadena.

En el compuesto $CsCuCl_3$, el complejo $CuCl_3^-$ no constituye un ion complejo aislado, sino que forma una cadena en espiral infinita del tipo

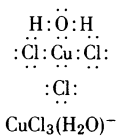


Un ejemplo interesante del efecto del medio ambiente con respecto al enlace, se encuentra en el sólido anhidro Cs_2CuCl_4. En el compuesto sólido la unidad $CuCl_4^{-2}$ es un tetraedro distorsionado, pero cuando se disuelve el sólido los grupos $CuCl_4^{-2}$ re-

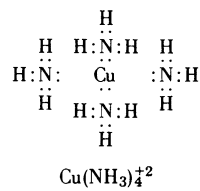
TABLA 3. Algunos complejos del cobre



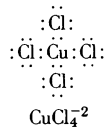
$CuCl_2(H_2O)_2$



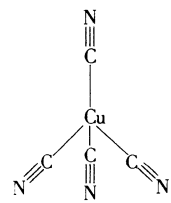
$CuCl_3(H_2O)^-$



$Cu(NH_3)_4^{+2}$



$CuCl_4^{-2}$



$(Cu(CN)_4)^{-3}$

troceden a la estructura planar (u octaédrica distorsionada). En la tabla 3 se muestran las estructuras electrónicas de algunos complejos de cobre.

Con pocas excepciones (como las anteriores), los complejos cúpricos son cuadrados coplanares y los complejos cuprosos son tetaédricos o lineares dependiendo de la coordinación. Recientemente se ha encontrado que los complejos polinucleares pueden implicar enlace entre los átomos de cobre; éste es un sorprendente ejemplo de covalencia en el cobre.

Un gran número de compuestos cúpricos contienen agua de hidratación; estas moléculas de agua se agrupan frecuentemente alrededor del ion Cu^{+2}, y sus uniones con él afectan los niveles de energía de los electrones de modo que resulta el color azul. El compuesto común sulfato de cobre, pentahidratado $CuSO_4(5H_2O)$, es un ejemplo de esta coloración; deshidratado, tiene un color blancuzco, ligeramente teñido de verde.

Con sulfuro de hidrógeno gaseoso, los compuestos cúpricos precipitan como sulfuro cúprico, CuS. Se forman los compuestos ordinarios con el oxígeno, el Cu_2O a temperaturas superiores y el CuO a inferiores de 1 000°C, en ambos casos con el O_2 a la presión normal. El cobre también forma los haluros cúpricos normales, excepto el CuI_2, que es inestable. Si el ion yoduro se añade al ion cúprico, se efectúa la siguiente reacción:

$$2Cu^{+2} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$$

Estos compuestos tienen carácter mucho más covalente que los correspondientes haluros alcalinos.

Plata. En contraste con el cobre, el ion de plata solamente es estable con una carga Ag^+. El compuesto formado con plata y ácido nítrico, $AgNO_3$, es muy soluble y proporciona una de las disoluciones más comunes de este ion. Los compuestos de plata con halógenos también ilustran su monovalencia. Como dato curioso, el fluoruro de plata es completamente soluble en agua, pero las otras tres sales de los halógenos son insolubles, teniendo las constantes de los productos de solubilidad los siguientes valores: AgCl, 1.6×10^{-10}; AgBr, 8×10^{-13}; AgI, 2×10^{-16}. Como en el caso del cobre, existe una fuerte tendencia a formar enlaces covalentes, y esto, agregado a las atracciones en la red cristalina, produce la insolubilidad.

Al igual que el cobre, la plata forma complejos con el amoníaco y el ion cianuro, a concentraciones adecuadas, siendo sus fórmulas $Ag(NH_3)_2^+$ y $Ag(CN)_2^-$; el complejo del amoníaco es lo suficientemente fuerte para disolver al cloruro de plata, pero no al bromuro o al yoduro. Esta propiedad se emplea frecuentemente para separar los halogenuros de plata. La plata también forma complejos con tiosulfato, $Ag(S_2O_3)_2^{-3}$, siendo éste lo suficientemente fuerte para disolver al bromuro de plata.

Cuando los halogenuros de plata (con excepción del AgF) se exponen a la luz, se lleva a cabo un proceso de activación en el que se desplazan algunos de los electrones. Un compuesto de plata así expuesto, puede permanecer indefinidamente

en este estado activado; cuando éste se trata después con un agente reductor débil, la plata puede depositarse en forma de una capa negra. Esto es la base de las películas fotográficas. La intensidad del depósito es proporcional a la intensidad de la luz que incide sobre la película para producir la réplica de la imagen óptica que enfoca en ella. Los iones plata no activados y los iones halógenos asociados a ellos son eliminados mediante la reacción con tiosulfato.

Tanto en el óxido como en el sulfuro, tenemos las fórmulas que se suponen basadas en la pérdida de un electrón, éstas son Ag_2O y Ag_2S. Como los otros metales con capas electrónicas internas 2-6-10, la plata forma muchos complejos interesantes del tipo de coordinación. Existe el ion lineal $Ag(CN)_2^-$ al igual que el complejo de amoníaco, $Ag(NH_3)_2^+$. El proceso de cianuración que es usado en la lixiviación de la plata a partir de sus minerales, utiliza el primero de éstos:

$$O_2 + 4Ag + 8CN^- + 2H_2O \rightleftarrows 4Ag(CN)_2^- + 4OH^-$$
$$AgCl + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^- + Cl^-$$

Con los haluros se forman complejos del tipo $AgCl_2^-$ y $AgCl_3^{-2}$.

Oro. Con el tercer miembro de esta familia, es decir, el oro, encontramos una situación diferente en la formación de iones. Aunque no hay nada en la estructura electrónica que lo sugiera, en la forma del diagrama de la estructura electrónica, hay muchos compuestos de oro con tres cargas positivas que se les llama *áuricos*, Au^{+3}. Como su elemento vecino, la plata, el oro también existe en forma de ion con una carga, el estado auroso, Au^+; pero éste se desproporciona como el cobre para pasar al estado de oxidación $+3$ como Au^{+3} y a oro metálico:

$$3Au^+ \rightarrow Au^{+3} + 2Au$$

Frecuentemente se forman enlaces covalentes en que se comparten algunos de los diez electrones *d*, dando los complejos mostrados en la tabla 2.

Cinc. Consideremos ahora al primer miembro del grupo IIB, el cinc, el cual se asemeja más al calcio que el cobre al potasio; el cinc se caracteriza casi exclusivamente por iones y compuestos producidos por la eliminación de los dos electrones de valencia, aunque el segundo potencial de ionización para el cinc es mayor que para el del calcio.

En disolución acuosa, el cinc tiene tendencia a formar complejos covalentes con moléculas de agua para dar el ion complejo $Zn(H_2O)_4^{+2}$. Como se muestra en la tabla 2 el cinc también forma un complejo con amoníaco al igual que el cobre. Sus compuestos halogenados, como el $ZnCl_2$, el hidróxido, el óxido y el sulfuro son normales, según se muestra en la tabla 2.

El ion Xn^{+2} no tiene color y no es paramagnético; se hidroliza ligeramente, para formar una disolución ácida de acuerdo con la ecuación

$$Zn^{+2} + H_2O \rightarrow H^+ + Zn(OH)^+$$
$$K_h = 2 \times 10^{-10}$$

Cuando la disolución se hace básica, precipita el hidróxido de cinc $Zn(OH)_2$; y en disolución fuertemente básica éste se disuelve, dando el ion *zincato*, que puede existir como $HZnO_2^-$ y ZnO_2^{-2}. El ZnO tiene un punto de sublimación alto, aproximadamente 1 800°C, con una red estructural más parecida a la del cuarzo que a la de los óxidos covalentes moleculares verdaderos, como el CO_2.

El ZnS tiene aplicaciones importantes en las pantallas fluorescentes debido a que puede absorber los fotones en la región ultravioleta de los rayos X; absorbe parte de la energía liberando después un fotón con energía correspondiente a la región visible del espectro electromagnético, de esta manera, puede percibirse la imagen de los rayos X mediante el sentido de la vista. Además, cuando el ZnS es bombardeado con electrones de alto voltaje, la imagen del electrón se vuelve visible; a muchas pantallas de televisión se las cubre con este compuesto.

Cadmio. El cadmio y el cinc son muy semejantes, pero la cantidad de cadmio que se encuentra en la naturaleza es de sólo 1/200 de la de cinc. El cadmio existe principalmente en el estado de oxidación +2, según se muestra en la tabla 2.

Mercurio. Al observar las propiedades del cadmio al mercurio, el cambio de éstas es completamente diferente a las que se encuentra entre la Ag y el Au. Al proceder desde la Ag al Au, los puntos de fusión y de ebullición aumentan; al proceder desde el Cd al Hg, ambos decrecen marcadamente y aunque, como esperamos a partir del diagrama de estructura electrónica, el ion mercúrico, Hg^{+2}, es estable, también encontramos dos átomos de mercurio combinándose con un enlace *covalente* para formar el ion mercurioso que tiene la fórmula Hg_2^{+2}. El mercurio forma el óxido divalente y el sulfato divalente según se muestra en la tabla 2; también forma compuestos del tipo del cloruro mercuroso; el sulfuro mercuroso no es estable sino que se desproporciona en HgS y Hg.

Todos los metales que hemos tratado hasta ahora, en este capítulo, tienen una fuerte tendencia a formar iones complejos con amoníaco. El mercurio forma un enlace particularmente fuerte con el nitrógeno del amoníaco; la transposición electrónica resultante está acompañada por un debilitamiento del enlace N—H con el siguiente resultado:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow \underset{\text{inestable}}{Hg(NH_3)_2Cl_2} \rightarrow HgNH_2Cl + NH_4Cl$$

El $HgNH_2Cl$ es tan estable que si el cloruro mercuroso insoluble se trata con amoníaco sucede lo siguiente:

$$Hg_2Cl_2(s) + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl(s) + Hg + NH_4Cl$$

Por lo tanto, la fuerza directriz para la formación del $HgNH_2Cl$ es suficiente para causar una autooxidación-reducción del mercurio. El cambio del color blanco del Hg_2Cl_2 al tratarlo con NH_3 para producir la mezcla gris de Hg y $HgNH_2Cl$ se emplea como una prueba cualitativa para el mercurio. Las sales del mercurio, como las sales del cinc, tienen un fuerte carácter covalente. Por ejemplo, el cloruro mercúrico, $HgCl_2$, es predominantemente covalente. Este funde a 277°C y hierve a 305°C; aunque se disuelve fácilmente en agua, forma disoluciones malas conductoras, y en consecuencia es un electrólito débil. El cloruro mercurioso se disuelve disociándose.

Galio, indio y talio. Estos tres elementos no son abundantes; su comportamiento químico se parece al del aluminio. El potencial de ionización para el aluminio es 5.98 ev, y, como puede verse en la fig. 2, los tres valores para el galio, indio y talio están muy cercanos al del aluminio. En el caso del galio, hay alguna indicación de átomos monovalentes y divalentes que pueden ser estables solamente bajo condiciones especiales, pero su química trata principalmente del ion gálico, Ga^{+3} Esto se muestra mediante los compuestos $GaCl_3$, $Ga(OH)_3$, Ga_2O_3, Ga_2S_3. Los galatos tales como el Na_3Ga_3O se forman cuando se trata el $Ga(OH)_3$ con un exceso de base.

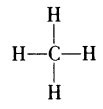
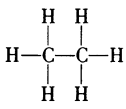
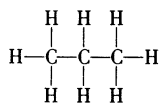
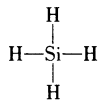
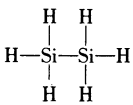
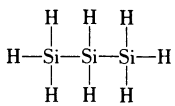
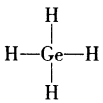
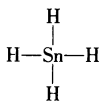
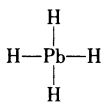
La química del indio se asemeja a la del galio, estando caracterizada por el ion índico, In^{+3}. En la tabla 2 se presentan compuestos típicos.

La química del talio, tal como la de los otros átomos más pesados, que son el oro y el mercurio, muestra, por lo menos, dos estados de valencia diferentes. El ion talioso, Tl^+, es estable, y forma los compuestos TlOH, Tl_2O, Tl_2S. El talio univalente es muy similar a la plata en sus propiedades químicas. El ion tálico, Tl^{+3}, no es estable en disolución, pero se encuentran compuestos tálicos, como se indica en la tabla 2. Como algunos de los otros elementos, el talio puede encontrarse en la misma molécula en dos formas diferentes, como en el $TlTlCl_4$.

Los elementos metálicos del grupo IV. Todos los elementos del grupo IV tienen cuatro electrones en la capa externa y, debido a que caen en el centro de 0 y 8, tienen una estructura electrónica peculiarmente flexible. Por eso la capa externa puede ganar 4 electrones para formar la capa estable de 8 electrones, o puede perder 4 electrones, dejando una configuración estable de 2 u 8 electrones. Todos los miembros de este grupo forman hidruros semejantes a los hidrocarburos formados por el carbono (tabla 4). La estabilidad de estos hidruros disminuye con el aumento del peso atómico.

Los diagramas en las páginas de la tapa posterior muestran que hay dos electrones *s* y dos electrones *p* en la capa exterior de cada elemento de este grupo. Si los átomos pierden los electrones *p*, entonces existe la configuración parcialmente estable de los dos electrones que han quedado, formada por los dos electrones *s*. Cuando esto sucede, queda un estado de oxidación de +2. De cualquier modo, los dos electrones 2*s* pueden también ser eliminados dejando un estado de oxidación de +4. El estado de oxidación de +2 es poco común en el silicio y, cuando

TABLA 4. Hidruros de los elementos del grupo IV

 Metano	 Etano	 Propano
 Silano	 Disilano	 Trisilano
 Germano	 Estatano	 Plumbano

se le encuentra en el germanio, tiene una tendencia de volver al estado de +4; pero, en el estaño y en el plomo, el estado de +2 es muy común. La siguiente ecuación muestra las relaciones entre los dos estados de oxidación del estaño:

$$Sn^{+2} \rightleftarrows Sn^{+4} + 2e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = -0.15 \text{ voltios}$$

Germanio. Tal como el silicio, el germanio forma compuestos con el hidrógeno, aunque con menos facilidad. De estos compuestos solamente han sido identificados los siguientes GeH_4, Ge_2H_6 y Ge_3H_8. Estos compuestos se oxidan fácilmente para formar GeO_2. Hay evidencia de la formación de compuestos de germanio que son semejantes a los cincatos y son llamados germanatos. El germanio forma también todos los tetrahalogenuros, como el $GeCl_4$, y halogenuros, como el $GeCl_2$, el cual ha sido obtenido por calentamiento del tetrahalogenuro con Ge.

Estaño. Se encuentra en el estado de oxidación +2 ó +4. Cuando el estaño se calienta en presencia de ácido clorhídrico, se forma cloruro estannoso, $SnCl_2$, e hidrógeno de acuerdo con la ecuación

$$Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2$$

También forma sulfato estannoso, $SnSO_4$, al calentarse el estaño en presencia de ácido sulfúrico concentrado y caliente, y nitrato estannoso, $Sn(NO_3)_2$, cuando se calienta con ácido nítrico diluido y frío.

En disolución neutra, el cloruro estannoso se hidroliza formando un precipitado de hidroxicloruro estannoso, Sn(OH)Cl. Esta hidrólisis implica el equilibrio

$$SnCl_2 + HOH \rightleftarrows H^+ + Cl^- + Sn(OH)Cl(s)$$

y puede ser invertido por la adición de un ácido; en consecuencia, frecuentemente se agrega ácido clorhídrico a disoluciones de cloruro estannoso para evitar la precipitación de la sal básica. En presencia del ion cloruro, la precipitación es inhibida por la formación del ion complejo débil como se indica a continuación

$$SnCl_2 + 2Cl^- \rightleftarrows SnCl_4^{-2}$$

El ion estannoso fácilmente pierde sus dos electrones en la capa exterior para formar el ion estánnico y es, por eso, un agente reductor activo.

El cloruro estánnico $SnCl_4$, es un líquido que hierve a 114°C, lo cual es un indicio claro de su naturaleza covalente. En el estado gaseoso, se combina con vapor de agua para producir ácido clorhídrico y ácido estánnico $H_2Sn(OH)_6$. El ion hexaoxiestannato es semejante en estructura al ion cloroestannato, $SnCl_6^{-2}$, habiendo en ambos casos seis grupos dispuestos octaédricamente alrededor del átomo central de estaño.

Cuando se combina con el agua, el ion estannoso forma $SnOH^+$ y H^+ $Sn(OH)_2$. Bajo condiciones ligeramente básicas, las disoluciones de estaño dan un precipitado de un sólido blanco conocido como hidróxido estannoso, $Sn(OH)_2$. Al aumentarse la basicidad de la disolución, éste se disuelve para formar al ion estannito el cual algunas veces es representado como $Sn(OH)_3^-$ ó $HSnO_2^-$ Este ion es inestable y se desproporciona de acuerdo con la ecuación:

$$2Sn(OH)_3^- \rightarrow Sn(s) + Sn(OH)_6^{-2}$$

Es posible usar sulfuro de hidrógeno, H_2S, para precipitar tanto al sulfuro estannoso, SNS, como al sulfuro estánnico, SnS_2. En grandes concentraciones de ion sulfuro, S^{-2}, el sulfuro estánnico sólido se disuelve para dar el ion tioestannato, SnS_3^{-2}. Cuando se acidula disolución, precipita el sulfuro estánnico.

Plomo. El nombre en latín para el plomo es *plumbum*. De esta raíz obtenemos el término *plumbano*, porque muchas tuberías hace tiempo eran construidas con plomo. Hay dos estados de oxidación ordinarios del plomo: *plumboso*, Pb^{+2} y *plúmbico*, Pb^{+4}.

Los óxidos comunes son: litargirio o monóxido de plomo, PbO; plomo rojo, Pb_3O_4, y dióxido de plomo, PbO_2. En el estado de oxidación de +2 el plomo forma muchos compuestos del tipo normal, como nitrato de plomo, $Pb(NO_3)_2$ y carbonato de plomo, $PbCO_3$, el cual se encuentra en la naturaleza como el mineral *cerusita*. Otros compuestos comunes del plomo son el sulfato de plomo, $PbSO_4$, y el cromato de plomo, $PbCrO_4$, el cual es usado como pigmento y se le llama *amarillo de cromo*. Otro pigmento común es el *blanco de plomo*, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. Estos compuestos de plomo son venenosos.

Debido a que el tamaño del átomo es grande, es posible formar muchos iones complejos. Con los halógenos, encontramos:

$$PbCl^{+} \rightleftarrows Pb^{+2} + Cl^{-} \qquad K = 0.8$$
$$PbBr^{+} \rightleftarrows Pb^{+2} + Br^{-} \qquad K = 0.7$$
$$PbI^{+} \rightleftarrows Pb^{+2} + I^{-} \qquad K = 0.03$$

Es posible también formar el $PbCl_3^-$ y el $PbBr_4^{-2}$: Los haluros de plomo, así como los de estaño, son de carácter preponderantemente covalente; por lo tanto, aunque las sales de plomo y de estaño son electrólitos, sólo se disocian parcialmente en solución. También se forman los iones plumbito, $Pb(OH)_3^-$. En contraste con el ion estannito, el ion plumbito es estable en disolución. Es interesante comparar el comportamiento del plomo en disoluciones ácida y básica mediante las siguientes ecuaciones:

$$Pb(s) \rightleftarrows Pb^{+2} + 2e^{-} \qquad \mathcal{E}^{\circ} = 0.13 \text{ voltios}$$
$$3OH^{-} + Pb(s) \rightleftarrows Pb(OH)_3^{-} + 2e \qquad \mathcal{E}^{\circ} = 0.54 \text{ voltios}$$

Como el producto forma un complejo estable con el hidróxido el valor de $\mathcal{E}^{\circ}$ asciende en concordancia con el principio de Le Chatelier.

En la forma plumbosa, la mayor parte de las sales de plomo son relativamente insolubles: $PbHPO_4$, $PbCO_3$, $PbSO_4$, PbS. Con el ion sulfuro, las otras sales en disolución se convertirán en sulfuro de plomo ya que éste es el menos soluble. En la forma plúmbica, el dióxido de plomo es un agente oxidante fuerte:

$$Pb^{+2} + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2(s) + 4H^{+} + 2e^{-} \qquad \mathcal{E}^{\circ} = -1.46 \text{ voltios}$$

El plomo también es usado para producir el *tetraetilo de plomo*, $Pb(C_2H_5)_4$, compuesto relativamente volátil, en el cual están unidos cuatro radicales etilo a un átomo central de plomo. Este compuesto evita la oxidación violenta de la gasolina en los motores de combustión interna, o sea el fenómeno de la "detonación" que causa grandes pérdidas de potencia. Para obtener aumento en la eficiencia de operación a alta compresión, es necesario usar agente antidetonante y, como tal, el tetraetilo de plomo es muy importante. El plomo, como varios metales pesados, es un inhibidor potente de reacciones enzimáticas, y ésta puede ser la razón del porqué el plomo es venenoso. Tiene tendencia a acumularse en el cuerpo y afecta al sistema nervioso central.

Relaciones termodinámicas. Desafortunadamente, los compuestos de los elementos estudiados en este capítulo no han sido objeto de un estudio termodinámico tan extenso como los compuestos de los elementos de los grupos I, II y III. Los datos disponibles se refieren casi exclusivamente a la temperatura ambiente. En la fig. 3, se encuentran valores de ΔH_f°, y en la fig. 4 se aprecian un conjunto de valores más restringidos de ΔG_f°, todos para 25.00°C ó 298.15°K. Estos valores permiten algunas comparaciones interesantes de ciertos aspectos del comportamiento termodinámico a esta temperatura.

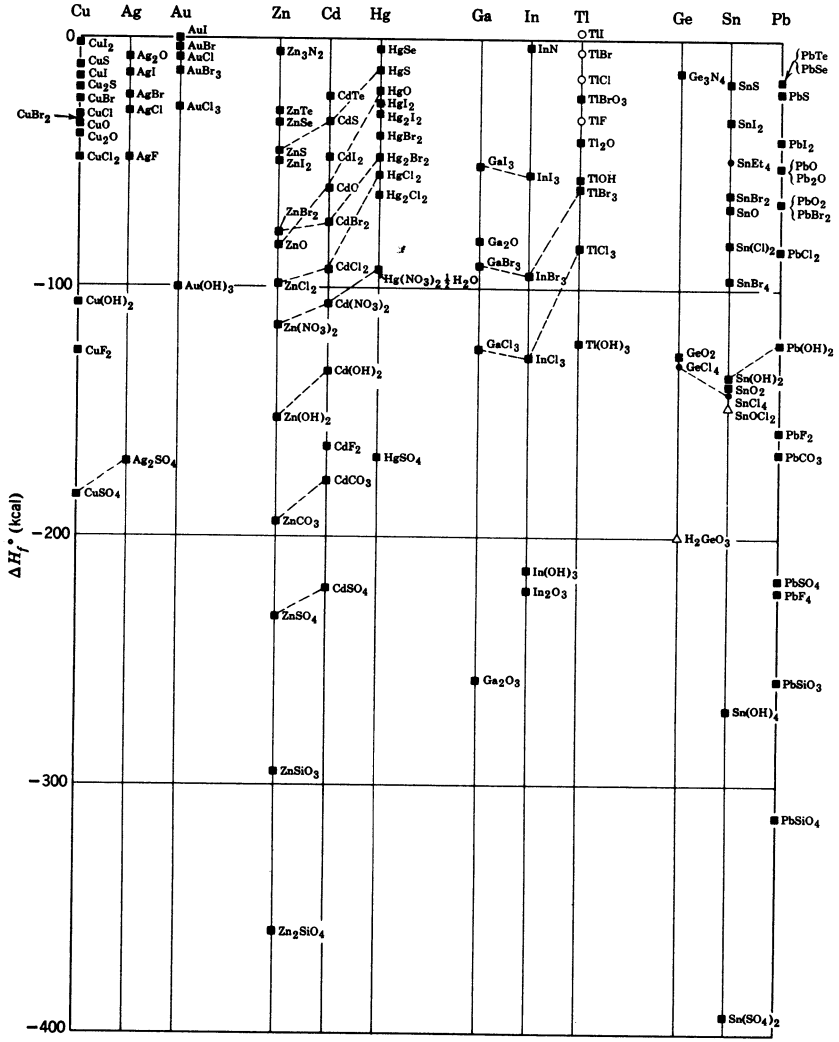


Fig. 3. ΔH_f° para compuestos de metales para acuñar y compuestos referidos a 25°C. (Ref. 2.)

Considerando primero la esquina superior derecha de la fig. 3 es interesante notar cómo muchos de los compuestos de los elementos de acuñar tienen valores de ΔH_f° que caen casi juntos justamente abajo del eje cero. A este respecto, los compuestos halogenados de Cu^+ y Ag^+ se parecen uno al otro; los valores para compuestos análogos del Au son ligeramente superiores en unas 20 kcal. A manera de contraste, el valor de ΔH_f° para el Ag_2O es 30 kcal mayor que el del Cu_2O.

En el Zn, Cd y Hg, hay una progresión más uniforme de valores de ΔH_f°; esto es cierto para los óxidos, sulfuros, halogenuros y nitratos. Volviendo a los compuestos que contienen aniones con oxígeno —los carbonatos, sulfatos y silica-

tos— los valores de ΔH_f° aumentan apreciablemente, indicando un descenso en estabilidad. Comparando estos valores con la fig. 4 se observa que ΔH_f° sin discusión es el factor dominante que determina el valor de ΔG_f°; en estos compuestos, el factor energía determina la estabilidad y el factor entropia desempeña una función menor, quedando el valor de ΔG_f° por encima del ΔH_f° en la mayor parte de los casos sólo por unas cuantas kilocalorías.

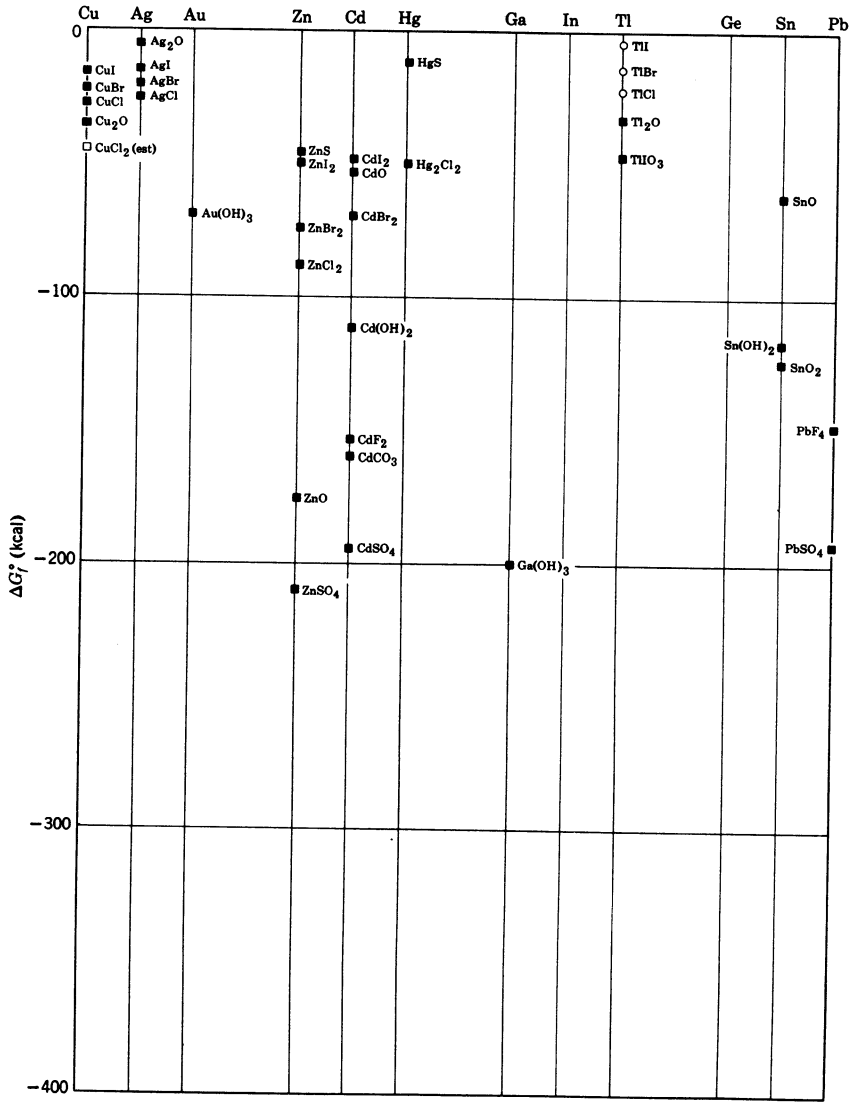


Fig. 4. ΔG_f° para compuestos de metales para acuñar y compuestos referidos a 25°C. (Ref. 2.)

En las columnas para Ga, In y Tl, observamos que los valores de ΔH_f° para los halogenuros disminuyen ligeramente desde el Ga al In y después aumentan marcadamente para el Tl. Nótese que las propiedades termodinámicas de los halogenuros y óxidos del Tl^+ se parecen a las de la plata. Esto probablemente explica la similitud en las propiedades químicas.

Observando la fig. 3 como un todo, notamos que los compuestos con aniones comunes caen cerca del mismo intervalo. Los valores de ΔH_f° para casi todos los compuestos halogenados caen entre 0 y -100 kcal en el lado izquierdo, algunos de los compuestos con tres y cuatro átomos de halógeno caen entre -100 y -200 kcal, y el PbF_4 tiene el valor negativo más elevado como cabría esperar. Los carbonatos están agrupados exactamente arriba de la línea de -200 kcal, con los sulfatos cerca, el $HgSO_4$ que cae un poco arriba y el $ZnSO_4$ un poco más abajo. Los silicatos están agrupados alrededor de la línea de -300 kcal.

En conclusión, puede decirse que la química de estos doce elementos no es tan regular como la de los grupos I, II y III. Sin embargo, se pueden hacer predicciones razonables acerca del comportamiento químico con un conocimiento de las tendencias en la tabla periódica, interpretadas en términos de la estructura electrónica y de las relaciones termodinámicas.

PROBLEMAS

1. ¿Cuál es la razón principal para la estabilidad de los iones de Ag^+, Zn^{+2} y Ga^{+3}? ¿Por qué es sorprendente la estabilidad del Cu^{+2}?

*** 2.** A partir de los datos de la tabla 1, calcúlese el voltaje de una media celda para cada una de las reacciones siguientes:

(*a*) $Cu^+ \rightleftarrows Cu^{+2} + e^-$ *Resp.* -0.16 v.
(*b*) $Au^+ \rightleftarrows Au^{+3} + 2e^-$
(*c*) $Sn^{+2} \rightleftarrows Sn^{+4} + 2e^-$

3. ¿Por qué será el potencial de la media celda para la formación de Cu^+ mucho más bajo que el potencial para la formación de K^+? ¿Por qué el potencial del Ga^{+3} no es tan bajo como el potencial del Al^{+3}?

4. Calcular la presión de H_2 en equilibrio con Zn metálico; el ion Zn^{+2} está a la concentración 1 *m* y el ion H^+ está a la concentración 1 *m*.

5. A partir de los valores que están en las figs. 3 y 4 calcúlese la presión del yodo en equilibrio con CuI cristalino desde 0° a 500°C; considerar cada intervalo de 100°C.†

6. Calcule la constante de equilibrio para la reacción $CuCl + \frac{1}{2}Cl_2 \rightleftarrows CuCl_2$ a 25°C. ¿Qué presión de cloro estará en equilibrio con una mezcla de estos dos cristales a la temperatura indicada? *Resp.* 1.2×10^{-25} atm.

7. Calcúlese el factor entropía para cada una de las reacciones en que se forma $CdSO_4$ y $PbSO_4$ a partir de los elementos. ¿Puede esperarse que los resultados sean semejantes o diferentes?

† A 25° C, ΔG_f° y ΔH_f° para el $I_2(g)$ a 1 atm son 4.63 kcal y 14.9 kcal, respectivamente.

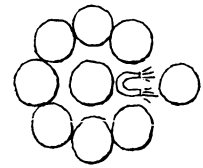
8. Calcule la constante de equilibrio para la oxidación del ZnS a $ZnSO_4$ a la temperatura ambiente. Calcule también esta constante de equilibrio a 1 000°K.

★ **9.** Calcular la presión del CO_2 en el $CaCO_3$ y en el $CdCO_3$ a la temperatura de 1 000° K.

10. Calcular el calor de formación del $ZnCO_3$ a partir de ZnO y CO_2 a la temperatura de 25°C.

Resp. −18 kcal.

21



Química de los elementos de los grupos V, VI y VII

Los elementos del lado izquierdo de la tabla periódica son comúnmente metálicos. Acabamos de ver en los dos capítulos anterior las propiedades de los elementos que están en las tres primeras hileras de la tabla periódica; en este capítulo y en el siguiente, trataremos de las propiedades de los elementos que forman las tres hileras finales de la tabla periódica. En el estudio de los elementos de los grupos I, II y III, vimos que estos elementos son principalmente metálicos con una tendencia hacia las propiedades no metálicas que se presentan en los elementos ligeros del grupo III, por ejemplo, el boro. En los grupos V, VI y VII, encontramos que estos elementos son principalmente no metálicos, con una tendencia hacia las propiedades metálicas que se presentan en los elementos pesados del grupo V. Por eso el estudio de los mismos completa una vista en perspectiva de las propiedades de todos ellos.

RELACIONES HORIZONTALES Y VERTICALES

En la tabla 1 se muestran las propiedades de los elementos de los grupos V, VI y VII; a continuación estudiaremos cada una de ellas en el orden que les corresponda.

Estado de oxidación. De acuerdo con las reglas establecidas en el capítulo 5, los estados de oxidación de los elementos del grupo VII, los *halógenos*, están comprendidos entre $+7$ y -1; similarmente, los estados de oxidación de los elementos del grupo VI están comprendidos entre $+6$ y -2; para los elementos del grupo V los estados de oxidación están comprendidos entre $+5$ y -3.

Solamente para el nitrógeno se encuentran todos los estados de oxidación posibles. Para los halógenos se presentan en números impares desde -1 a $+7$; por ejemplo, los estados de oxidación más estables para el cloro son -1, 1, 3, 5 y 7. (Los otros estados de oxidación son o bien inestables o no comunes.) Este comportamiento es explicable; el cloro tiene siete electrones en su capa exterior; puede

TABLA 1. Propiedades de los elementos

	F	Cl	Br	I
Estados de oxidación				
Común	−1, 0	−1, 0, 1, 3, 5, 7	−1, 0, 1, 3, 5	−1, 0, 1, 5, 7
También observados		+4, +6	+4	+4
Radio covalente, Å	0.73	0.98	1.13	1.35
Radio iónico, X^{-1}, Å	1.33	1.81	1.96	2.20
Energía de ionización, ev	17.4	13.0	11.8	10.4
Punto de fusión, °C	−223	−102	−7	114
Punto de ebullición, °C	−188	−34	59	185
Resistividad, ohmio cm	—	—	10^{14}	10^{12}
Energía de enlace-simple, kcal	37	58	46	36
Electronegatividad	4.0	3.0	2.8	2.5
Afinidad electrónica, ev	−3.5	−3.6	−3.4	−3.1
$\mathcal{E}°$, $X^- \rightarrow \frac{1}{2}X_2 + e^-$	−2.8	−1.4	−1.1	−0.53
Energía de hidratación, kcal/mol	117	85	74	61
K_i HX	10^{-4}	10^{7}	10^{9}	10^{11}

	O	S	Se	Te
Estados de oxidación				
Comunes	+2, 0, −2	−2, 0, 2, 4, 6	−2, 0, +4, +6	−2, 0, +4, +6
También observados	−1	−1, +7, +8, +9		+9
Radio covalente, Å	0.74	1.06	1.16	1.44
Radio iónico, X^{-2}, Å	1.32	1.74	1.91	2.03
Energía de ionización, ev	13.6	10.4	9.8	9.0
Punto de fusión, °C	−219	119	220	450
Punto de ebullición, °C	−183	445	688	1 390
Resistividad, ohmio cm	—	10^{23}	12	0.03
Energía de enlace-simple, kcal	33	51	44	33
Electronegatividad	3.5	2.5	2.4	2.1
$\mathcal{E}°$, $X^{-2} \rightarrow X + 2e^-$		+0.51	+0.77	+0.91
K_i^I H_2X	10^{-14}	10^{-7}	10^{-4}	10^{-3}

	N	P	As	Sb	Bi
Estados de oxidación	−3 ↔ +5	−3, 0, 1, 3, 4, 5	0, 3, 5	0, 3, 5	0, 3, 5
Radio covalente, Å	0.74	1.1	1.25	1.44	1.45
Radio iónico, X^{-3}, Å	1.7	2.1	—	—	—
Energía de ionización, ev	14.5	11.0	10	8.6	8
Punto de fusión, °C	−210	44	817	630	271
Punto de ebullición, °C	−196	280	633	1 640	1 560
Resistividad, ohmio cm		10^{17}	35	40	115
Energía de enlace-simple, kcal	38	51	32	30	25
Electronegatividad	3.0	2.1	2.0	1.8	1.7
K_i^I H_3X	10^{-23}	10^{-16}	—	—	—

formar, por lo tanto, enlaces de electrones apareados por contribución de uno, tres, cinco, o siete electrones a otros átomos. Puede formar un ion con la configuración de gas raro mediante la ganancia de un electrón para alcanzar el estado de oxidación de -1. Así, si el átomo de cloro no tiene electrones desapareados, entonces los estados de oxidación se presentarán alternadamente. Esto es cierto para todos los elementos. En compuestos excepcionales, en los cuales el estado de oxidación no se ajusta a esos saltos de dos, contienen ya sea un número impar de electrones, v. gr., ClO_2, o enlaces entre átomos idénticos, v. gr., H_2S_2.

Los compuestos con números impares de electrones son llamados radicales libres. Es frecuente que dos radicales libres se combinen apareando sus electrones; por eso encontramos que el NO_2 reacciona para formar N_2O_4 y el ClO_3 reacciona para formar el Cl_2O_6. En ocasiones, los enlaces formados en esta asociación son bastante débiles. El NO no se combina para formar el N_2O_2 en el estado gaseoso, pero tal combinación se presenta en el líquido puro. Similarmente, el oxígeno, el cual tiene dos electrones sin compartir, forma las especies O_4 en el oxígeno líquido.

Radio covalente. De acuerdo con los argumentos expuestos en el capítulo 3, dentro de una familia determinada el radio covalente debe aumentar con el peso atómico. Eso se deduce a partir de los datos de la tabla 1. Por un argumento semejante (basado en el cambio de carga nuclear efectiva), el radio covalente debe disminuir al aumentar el peso atómico en un período dado. Este hecho se observa (tabla 1) para $n > 2$, pero para los elementos $n = 2$ esto no se presenta; es decir, el radio permanece constante con el aumento en el peso atómico. Esta discrepancia es el resultado de las repulsiones interelectrónicas que aumentan según se va llenando la capa con los electrones cuando aumenta la carga nuclear efectiva. Este aumento en la repulsión tiende a ampliar el átomo y se opone a la contracción producida por el aumento efectivo de la carga nuclear. Para átomos más grandes (en donde los electrones están bien separados) las repulsiones están subordinadas, pero para átomos más pequeños el efecto de repulsión puede ser significativo. Cuando los átomos son tan pequeños como los átomos de N, O y F, el término repulsión sobrepasa la contracción debida al aumento de la carga nuclear, y el radio covalente aumenta para los elementos del segundo período (tabla 1), aunque disminuye para los elementos en los períodos en donde $n > 2$.

Energía de ionización. Teóricamente, la energía de ionización disminuye cuando aumenta el peso atómico en un determinado grupo y aumenta con el aumento del peso atómico en un período determinado. De acuerdo con los datos en la tabla 1, existe una gran tendencia en esta dirección, pero aparecen ciertas irregularidades. Si comparamos las energías de ionización del nitrógeno, oxígeno y flúor, encontramos que la energía de ionización del oxígeno es menor que la del nitrógeno, mientras que la del flúor, como se esperaba, es mayor que la del oxígeno. Esta irregularidad se observa en todos los períodos de la tabla 1, y hace resaltar que el con-

cepto simple de carga nuclear efectiva no predice totalmente las propiedades del átomo.

Para explicar estas irregularidades, considérese la estructura electrónica fina de estos elementos. Los tres últimos electrones añadidos al nitrógeno van a la subcapa $2p$, y todos ellos tienen el mismo spin o giro. Según el principio de exclusión de Pauli, los electrones con el mismo spin no pueden estar cerca uno del otro; es decir, sus otros números cuánticos no pueden ser iguales. Esto se traduce en una menor repulsión interelectrónica y una distribución electrónica más estable que la que tuviera el átomo de nitrógeno si los electrones estuvieran apareados y cerca uno del otro. Cuando adicionamos un electrón para formar un átomo de oxígeno, este electrón se aparea con uno de los tres en la subcapa p, y al mismo tiempo la carga nuclear efectiva aumenta, lo que dificulta la sustracción del electrón. El aumento en las repulsiones interelectrónicas, debido al apareamiento, facilita la sustracción del electrón. Dado que es más fácil quitar un electrón al oxígeno que al nitrógeno, la repulsión interelectrónica contrarresta el efecto del aumento de la carga nuclear. Cuanto más pequeño sea el átomo, deberá ser más importante esta repulsión electrónica; en consecuencia, encontraremos un salto más grande para los elementos del segundo período y un salto progresivamente más pequeño para los períodos tercero, cuarto y quinto.

Puntos de fusión y puntos de ebullición. La energía de unión de los cristales metálicos y la de los moleculares es completamente diferente. En un cristal molecular las fuerzas son débiles, a causa del pequeño aumento en la distancia intermolecular. En un cristal metálico, las fuerzas son fuertes y no tan definidamente orientadas como están en un cristal molecular. Por lo tanto, el comportamiento de estos dos tipos de cristales con respecto a la fusión es completamente diferente. Con un cristal molecular, se requiere menos energía o menor temperatura para fundirlo. Una vez fundido, se necesita solamente un poco más de energía (aumento de temperatura) para evaporar las moléculas, dado que en un líquido desordenado las fuerzas intermoleculares son menos efectivas que en un sólido ordenado. En fin, cuando el sólido se funde, hay un aumento en volumen bastante grande, debido a la disminución en la eficiencia de las fuerzas intermoleculares en un sólido molecular. El punto de fusión para los metales es alto, y, dado que las fuerzas interatómicas no dependen mucho del orden, el cambio de volumen durante la fusión es pequeño, estando el punto de ebullición muy encima del de fusión.

Ilustremos este comportamiento mediante ejemplos reales. El nitrógeno es un cristal molecular típico. Funde a $-209°$ C; el cambio en volumen, al fundirse, es aproximadamente el 20 por ciento y hierve a $-196°$ C. Por otra parte, el sodio (como metal) funde a cerca de 98° C con un cambio de volumen de 3 por ciento solamente, y no hierve hasta que la temperatura se acerca a los 900° C.

Consideremos los puntos de fusión y ebullición de los elementos de la tabla 1. Estas temperaturas son bajas para los halógenos y moderadamente cercanas unas a otras; por lo tanto, estos elementos son, probablemente, cristales moleculares. Esta

conclusión es corroborada por los altos valores de las resistividades de los halógenos sólidos. (Los metales tienen resistividades menores de 1.)

Basándonos en los puntos de fusión y ebullición encontramos que el oxígeno es un sólido molecular, mientras que el selenio y el telurio tienen propiedades metálicas. Esta tendencia puede pronosticarse; fundados en la electronegatividad, los elementos más pesados en un grupo deberían ser los más metálicos. Si examinamos la resistividad de estos elementos, encontramos que nuestras conclusiones son correctas con respecto a los datos de resistividad para el selenio y el telurio, los cuales tienen baja resistencia, característica peculiar de los metales.

Esta transición de propiedades no metálicas a metálicas se encuentra nuevamente en los elementos del grupo V. El nitrógeno y el fósforo forman cristales preponderantemente moleculares, mientras que el antimonio y el bismuto muestran comportamiento metálico. (Es difícil razonar acerca del arsénico, porque existe en varias formas y se sublima antes de hervir.)

Energía de enlace. Son irregulares las variaciones en energía de enlace simple dentro de un grupo; por ejemplo, la energía de enlace-simple para el oxígeno es de 33 kcal, aumentando para el azufre a 51 kcal, y disminuyendo luego para el selenio. En los halógenos y en los elementos del grupo V se observa un comportamiento semejante. A este comportamiento no puede dársele una explicación simple. Los cambios son más regulares en las energías de enlace múltiples. De este modo, para romper el doble enlace del oxígeno se requieren cerca de 120 kcal, mientras que el del azufre solamente necesita 80, y el del selenio 65. Para romper el triple enlace del nitrógeno se precisan más de 200 kcal, mientras que para romper el triple enlace del fósforo solamente se requieren cerca de 120 kcal. El hecho de que la energía de enlace múltiple decrece en un mismo grupo, en tanto la de enlace simple aumenta, al menos inicialmente, sugiere que los elementos de $n = 3$, sólo son aptos para formar enlaces simples. Esto coincide con los hechos reales.

Reacciones de los elementos con el agua. Las reacciones de estos elementos con el agua están determinadas por sus valores de $\mathcal{E}^\circ$ relativos a aquéllos de la reducción o la oxidación en agua. Por razones prácticas, estamos interesados en la facilidad relativa de la oxidación y reducción en agua pura, para la cual la concentración de ion hidrógeno no es unitaria, sino que es 10^{-7}; en consecuencia no podemos obtener la información requerida mediante la apreciación de los valores $\mathcal{E}^\circ$, sino que debemos considerar los efectos de concentración. Por lo cual indicaremos a continuación los valores $\mathcal{E}$ (no los valores $\mathcal{E}^\circ$) para la oxidación y reducción en agua neutra, donde la concentración de ion hidrógeno es 10^{-7}:

$$H_2 = 2H^+ (10^{-7}M) + 2e^- \qquad \mathcal{E} = 0.414$$
$$2H_2O = O_2 + 4H^+ (10^{-7}M) + 4e^- \qquad \mathcal{E} = -0.815$$

A partir de estos datos, vemos que un anión a la concentración unitaria puede reaccionar con agua neutra para producir hidrógeno siempre que su valor $\mathcal{E}^\circ$ ex-

ceda de 0.414; por otra parte, si el valor de $\mathcal{E}^\circ$ es menor que -0.815, el elemento puede reaccionar con agua para formar el anión y oxígeno gaseoso; finalmente si el valor de $\mathcal{E}^\circ$ es mayor que -0.815, en principio, el ion en disolución acuosa, puede ser oxidado por el oxígeno a una atmósfera.

De acuerdo con los valores de $\mathcal{E}^\circ$ (tabla 1) el flúor, cloro y bromo deberían reaccionar con agua para formar oxígeno. Realmente, el cloro y el bromo reaccionan con agua, pero no forman oxígeno, mientras que el flúor sí reacciona con agua para formar oxígeno elemental. Podemos estar seguros de que se formará el oxígeno con el tiempo cuando intervienen cloro y bromo; pero las velocidades son tales que la reacción procede hasta cierto punto rápidamente formando oxígeno, y después de eso, la reacción continúa efectuándose tan lentamente, que es difícil observarla convenientemente.

A primera vista parece que todos los aniones del grupo VI deberían ser reducidos a los elementos mediante la reacción con agua para formar hidrógeno. No sucede esto por razones de cinética. La reacción más favorable se produce con oxígeno atmosférico; sin embargo, *sí* hay reacción con S^{-2}, Se^{-2} y Te^{-2}. Como pudiera esperarse, el ion telururo es el oxidado más fácilmente a elemento por el aire. Una reacción similar sucede con relativa rapidez con el selenio, pero sólo lentamente con iones sulfuro.

Los aniones del grupo V son inestables en agua; reaccionan para formar hidruros, v.gr., $N^{-3} + 3H_2O + NH_3 + 3OH^-$.

Hidruros. Las disoluciones acuosas de los hidruros del grupo VI son ácidos débiles; las de los halógenos, excepto el HF, son ácidos fuertes, y las de los elementos del grupo V son básicas o casi neutras. En cada uno de estos grupos la constante de ionización del hidruro aumenta al aumentar el peso atómico. En un determinado grupo, el aumento en el grado de ionización es más pronunciado entre los elementos $n = 2$ y $n = 3$ que entre los elementos $n = 3$ y $n = 4$. Esto está relacionado con la formación de enlaces de hidrógeno por los hidruros de nitrógeno, oxígeno y flúor. Dentro de un período determinado la constante de ionización del hidruro aumenta. De este modo encontramos que el PH_3 es casi neutro, el H_2S es un ácido débil, y el HCl es un ácido fuerte. Dado que tantos los átomos de fósforo, azufre y cloro son comparables en tamaño, este efecto está asociado con el aumento en electronegatividad.

En cada grupo, la estabilidad térmica de los hidruros decrece con el aumento en el peso molecular. Por ejemplo, en un recipiente con HCl a la temperatura de 1 000° C, y a 1 atm de presión se descompondrá una molécula en 10 000; si el gas fuera HI, se descompondría un tercio de las moléculas. Por otra parte, en cada período, la estabilidad térmica aumenta al hacerlo el peso molecular.

La estabilidad de los hidruros en solución acuosa es paralela a la estabilidad térmica; en un grupo dado, la estabilidad disminuye a medida que el peso molecular aumenta, y en un período dado, la estabilidad aumenta con el peso molecular. Consecuentemente, todos los haluros de hidrógeno son estables excepto el yoduro de

hidrógeno, el cual se descompone muy lentamente. El agua, por supuesto, es estable, pero el ácido sulfhídrico se descompone lentamente y los ácidos selenhídrico, y telurhídrico se descomponen fácilmente. De los elementos del grupo V, solamente el amoníaco es estable en agua. Reacciona mediante enlaces de hidrógeno, para formar una especie hidratada a la cual se le llama hidróxido de amonio; es una base moderadamente débil. La fosfina, análoga al amoniaco, se descompone lentamente en agua, y los hidruros de los elementos pesados de este grupo se descomponen fácilmente en agua, es decir, AsH_3, SbH_3 y BiH_3.

Se conocen muchos hidruros complejos de los elementos que se encuentran en los grupos V y VI. Uno de los más conocidos es el H_2O_2, peróxido de hidrógeno. En este compuesto, los dos átomos de oxígeno están unidos entre sí con hidrógeno a ambos lados, para formar la estructura

Esta molécula no planar forma enlaces de hidrógeno, y en consecuencia el punto de ebullición es elevado, es decir, cerca de 151° C. Nuevamente, así como el agua, éste es un ácido débil con una constante de ionización de cerca de 10^{-12}. La constante dieléctrica del peróxido de hidrógeno es más alta que la del agua, y por esta razón muchas sales son más solubles en peróxido de hidrógeno puro que en agua. En este disolvente muchas sales cristalizan con moléculas de H_2O_2, enlazadas, tal como muchas sales forman hidratos cuando cristalizan en agua. El uso del H_2O_2 sin diluir como disolvente es peligroso, porque reacciona violentamente. Los productos de su descomposición son agua y oxígeno.

Los compuestos de azufre y selenio análogos al H_2O_2 también son conocidos. En general son más estables que el peróxido de hidrógeno debido a que los enlaces simples azufre-azufre y selenio-selenio son más fuertes que el enlace simple oxígeno-oxígeno. En contraste con el oxígeno, el azufre puede formar puentes que contengan tres, cuatro y aun más átomos de azufre; los hidruros correspondientes son completamente estables: H_2S_2, H_2S_3, H_2S_5.

El nitrógeno y el fósforo también forman hidruros análogos al peróxido de hidrógeno. Imagínese que extraemos un protón de cada núcleo de oxígeno en la molécula de peróxido de hidrógeno; el resultado es un compuesto con la fórmula $NH_2—NH_2$, es decir, hidrazina. Este compuesto se parece algo al isoelectrónico peróxido de hidrógeno. Cuando se le calienta se descompone violentamente y tiene un punto de ebullición de 114° C; éste es alto debido a los enlaces de hidrógeno. Tal como el peróxido de hidrógeno, la hidrazina tiene una constante dieléctrica alta y disuelve muchas sales. A diferencia del peróxido de hidrógeno, es una base débil en presencia de agua; no obstante, se hidrata formando los compuestos $N_2H_4 \cdot H_2O$ y $N_2H_4 \cdot 2H_2O$. Los hidratos tienen una constante de ionización ligeramente menor que la del hidrato del amoníaco. También se forma el análogo inestable del fósforo P_2H_4. El fósforo es similar al azufre formando cadenas largas de hidruros con la fórmula general $(P_2H)_n$.

TABLA 2 Oxiácidos[a]

Estado de oxidación[b]	V	VI	VII
N	HNO_3		
	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
	H_3AsO_4	H_2SeO_4	
	$HSb(OH)_6$	H_6TeO_6	H_5IO_6
$N-2$	HNO_2		
	H_3PO_3	H_2SO_3	$HClO_3$
	H_3AsO_3	H_2SeO_3	$HBrO_3$
		H_2TeO_3	HIO_3
$N-4$	$H_2N_2O_2$	(H_2SO_2)	
	H_3PO_2		$HClO_2$
			$(HBrO_2)$
$N-6$			$HClO$
			$HBrO$
			HIO

[a] Los paréntesis indican que los compuestos no están bien caracterizados.
[b] N = número del grupo.

Los oxiácidos. Los oxiácidos comunes de estas tres familias de elementos se muestran en la tabla 2. Como ya tratamos de los ácidos en el capítulo 14, ahora consideraremos los aspectos estructurales no comunes de estos compuestos. En un grupo determinado, los ácidos más fuertes con una estructura dada son aquéllos formados por los elementos de peso atómico más bajo. (Esto es lo opuesto al comportamiento encontrado para los hidruros). Por lo tanto, podemos decir que, a medida que el elemento sea más metálico, el ácido será más débil. Esta tendencia se ilustra en los oxiácidos de halógenos con estado de oxidación +1. El yodo, entre los halógenos, es el más semejante a un metal. El "ácido" HIO se representa mejor por la fórmula IOH, ya que en disolución acuosa no es un ácido, sino una base.

Entre estos ácidos se encuentran algunos aspectos estructurales no comunes. Por ejemplo, el H_3PO_3 y el H_3PO_2, tienen uno o dos átomos de hidrógeno, respectivamente, unidos al átomo central. Tales átomos de hidrógeno no son reemplazables, así es que solamente encontramos que se forman dos sales a partir del H_3PO_3 y sólo se forma una sal a partir del H_3PO_2, es decir, Na_2HPO_3 y NaH_2PO_3 y NaH_2PO_2, respectivamente.

QUIMICA DE LOS HALOGENOS

Química de las disoluciones. El comportamiento de los halógenos en solución se complica por el hecho de que forman una extensa variedad de oxianiones; por lo tanto, estamos obligados a confiar en los datos de la tabla 3. Estos son datos termodinámicos, y no proporcionan *ninguna* indicación acerca de la velocidad de reac-

TABLA 3. Química de oxidación-reducción de los halógenos

	Reacción	$\mathcal{E}°$
(*a*)	$6OH^- + I^- = IO_3^- + 3H_2O + 6e^-$	−0.26
(*b*)	$8OH^- + I^- = IO_4^- + 4H_2O + 8e^-$	−0.37
(*c*)	$2OH^- + I^- = IO^- + H_2O + 2e^-$	−0.49
(*d*)	$8OH^- + Cl^- = ClO_4^- + 4H_2O + 8e^-$	−0.51
(*e*)	$2I^- = I_2 + 2e^-$	−0.53
(*f*)	$6OH^- + Br^- = BrO_3^- + 3H_2O + 6e^-$	−0.61
(*g*)	$6OH^- + Cl^- = ClO_3^- + 3H_2O + 6e^-$	−0.62
(*h*)	$4OH^- + Cl^- = ClO_2^- + 2H_2O + 4e^-$	−0.76
(*i*)	$2OH^- + Br^- = BrO^- + H_2O + 2e^-$	−0.77
(*j*)	$2OH^- + Cl^- = ClO^- + H_2O + 2e^-$	−0.94
(*k*)	$2Br^- = Br_2 + 2e^-$	−1.06
(*l*)	$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$	−1.36
(*m*)	$2F^- = F_2 + 2e^-$	−2.85

ción. Por ello, a partir de los datos de la tabla 3, podemos comparar solamente la tendencia relativa para que se efectúen las dos reacciones de media celda dada una cantidad infinita de tiempo. Supongamos que apareamos las dos reacciones de media celda x y y, escribiendo: $\mathcal{E}°_r = \mathcal{E}°_x - \mathcal{E}°_y$. Si el valor de $\mathcal{E}°$ para x es mayor que el valor de $\mathcal{E}°$ para y, entonces la reacción x procederá según se indicó y la reacción de media celda para y procederá en la dirección inversa, teniendo en cuenta que todas las especies están a las concentraciones unitarias. Es frecuente que las reacciones que se efectúan se lleven a cabo muy lentamente. Con los datos de la tabla 3 *no se puede* determinar si éste es el caso para una reacción en particular.

Debe tenerse presente (cf. pág. 485) que el valor de $\mathcal{E}°_r$ es el voltaje desarrollado por una pila particular; como tal, depende de las reacciones en el ánodo y en el cátodo. Sin embargo, el $\mathcal{E}°_r$ de una *pila* es un índice útil de la dirección en que se efectúa la *reacción* completa cuando las concentraciones son la unidad; siempre que $\mathcal{E}°_r$ es positiva, $\Delta G°$ será negativa para cualquier valor de $n(\Delta G° = -n\mathcal{F}\mathcal{E}°_r)$ y la reacción ocurrirá como está escrita. (Por supuesto, que siempre habría un equilibrio en el que esperaríamos encontrar mínimas trazas de producto. En esos casos en que $\mathcal{E}°_r$ es negativo y de gran magnitud, no se puede determinar la cantidad de producto; en los casos en que $\mathcal{E}°_r$ es pequeño y negativo, es determinable la cantidad de producto.) Por lo tanto, en resumen, la tabla 3 nos dice qué *reacciones pueden* efectuarse si la cinética es favorable, y cuáles no.

En la sección anterior, notamos que el valor $\mathcal{E}°_r$ para la formación de cloro a partir de ion cloruro es tal, que esperaríamos que el gas cloro reaccionara con agua para formar oxígeno. Podemos mostrar, mediante los cálculos siguientes, que esta reacción es termodinámicamente favorable:

A pesar de que esta reacción sea favorable termodinámicamente, no se efectúa con facilidad. Para explicar esto, debemos observar la cinética de la reacción. El oxígeno no se produce directamente en un proceso de un paso a partir de un ion oxhidrilo. El mecanismo de la oxidación del agua no es conocido aún, pero se piensa que incluye la oxidación directa del grupo OH^- a radicales OH que se combinan para formar peróxido; subsecuentemente, el peróxido se descompone para dar oxígeno. El potencial estándar de la reacción de media pila para la formación de peróxido de hidrógeno es -1.8 aproximadamente. Por lo tanto, para alcanzar fácilmente este primer paso, necesitamos un par con un $\mathcal{E}^\circ$ de cerca de -1.8 o menor. Entre los halógenos esto solamente se encuentra en el flúor.

En vista del hecho de que la oxidación del agua con cloro es cinéticamente desfavorable, pudiéramos esperar que se efectuarían otras reacciones cuando se hace burbujear cloro gaseoso a través de una disolución básica. Si observamos las reacciones *j* y *l* en la tabla 3, encontramos que debieran efectuarse las siguientes

$$(j\text{-}l) \qquad 2OH^- + Cl_2 = Cl^- + ClO^- + H_2O \qquad \mathcal{E}_r^\circ = 0.42$$

Los mismos datos sugieren que una vez que se forme el ion hipoclorito, ClO^-, se pueden efectuar varias reacciones. Por lo tanto, podemos escribir

$$(g\text{-}j) \qquad 3ClO^- = 2Cl^- + ClO_3^- \qquad \mathcal{E}_r^\circ = +0.33$$

y

$$(d\text{-}j) \qquad 4ClO^- = 3Cl^- + ClO_4^- \qquad \mathcal{E}_r^\circ = +0.43$$

Una vez más, a manera de práctica, debemos considerar la cinética de estas reacciones. El ion hipoclorito se forma en frío, en disoluciones básicas. Cuando calentamos la disolución aumentando las velocidades de reacción, el ion hipoclorito se descompone para formar el ion cloruro y el ion clorato de acuerdo con la ecuación $(g\text{-}j)$.

La reacción $(d\text{-}j)$, aunque termodinámicamente favorable, no se efectúa fácilmente en disolución acuosa. No obstante, la reacción se efectuará cuando se calienta a altas temperaturas el $KClO_3$, cristalino y húmedo, el cual se forma a partir de ClO^-.

Existe una gran variedad de reacciones de autooxidación-reducción que se efectúan con los compuestos oxigenados de los halógenos. En general, es mejor, o bien conocer los hechos experimentales o usar una tabla de potenciales de oxidación-reducción. Los intentos para deducir lo que sucederá basándose solamente en las relaciones horizontales y verticales en la tabla periódica, frecuentemente conducen a predicciones erróneas. Consideremos algunos ejemplos para mostrar que es inadecuado un ataque intuitivo para efectuar pronósticos en un sistema complejo de reactivos.

La electronegatividad de los halógenos disminuye en el orden siguiente: flúor, cloro, bromo y yodo. Por lo tanto, es tentador, arguir que, *en disolución*, la molécula de flúor tiene una mayor tendencia que la molécula de cloro para formar un anión.

Si esto fuera así, el gas flúor, en contacto con el ion cloruro, quitaría el electrón del ion cloruro y, así, formaría el ion fluoruro. Entre los iones cloruro y bromuro y entre los iones bromuro y yoduro se esperarían reacciones semejantes. Los datos de la tablá 3 no están de acuerdo con esto, pero de hecho hemos llegado a la respuesta correcta con un razonamiento erróneo.

Los procesos que suceden en disolución generalmente son el resultado de una combinación de términos, incluyendo adición y resta de cantidades grandes. Para hacer una predicción firme de lo que sucederá, es necesario considerar cada uno de estos términos. A continuación mostramos en columnas paralelas los procesos elementales que deben ser considerados en los cálculos de los valores de $\mathcal{E}^\circ$ para el cloruro y el fluoruro:

	ΔH° $x = \mathrm{F}$	ΔH° $x = \mathrm{Cl}$
$\frac{1}{2}x_{2g} \rightarrow x_g$	0.8 ev	1.3 ev
$x_g + e^- \rightarrow x_g^-$	−3.5 ev	−3.6 ev
$x_g^- \rightarrow x_{aq.}^-$	−5.1 ev	−3.7 ev
$\frac{1}{2}x_{2g} + e^- \rightarrow x_{aq.}^-$	−7.8 ev	−6.0 ev

En estas ecuaciones, no hemos indicado la energía libre de las reacciones, sino las ΔH°; la diferencia entre los valores de $\mathcal{E}^\circ$ del flúor y el cloro se debe a las diferencias en ΔH° en lugar que a ΔS°. El ΔH° total del flúor es 1.8 voltios más favorable, esto aproxima la diferencia en potenciales $\mathcal{E}^\circ$. Si examinamos cada uno de los pasos anteriores, encontramos que el valor más negativo de $\mathcal{E}^\circ$ del flúor no se debe a su valor más elevado de electronegatividad, sino que es el resultado de otros dos factores. Primero, es más fácil formar átomos de flúor que átomos de cloro; segundo, el ion fluoruro más pequeño tiene un calor de hidratación mayor que el ion cloruro más grande.

Ahora, comparemos las estabilidades relativas de los iones halogenato. Como el yodo es el más metálico de los halógenos, esperamos que sea el más estable en el estado de oxidación más alto. Por razonamientos similares, confiamos en que el ion bromato sea más estable que el ion clorato. Veamos los datos siguientes.

$$\mathrm{I_2 + 6H_2O = 12H^+ + 2IO_3^- + 10}e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = -1.20$$
$$\mathrm{Cl_2 + 6H_2O = 12H^+ + 2ClO_3^- + 10}e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = -1.47$$
$$\mathrm{Br_2 + 6H_2O = 12H^+ + 2BrO_3^- + 10}e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = -1.52$$

Mediante estos datos es evidente que, aunque el ion más estable es el yodato, el ion clorato es más estable que el ion bromato. Por eso, aunque el ion clorato oxida fácilmente al yodo para formar el ion yodato y cloro elemental, la reacción siguiente se efectuará sólo hasta ciertos límites.

$$\mathrm{Br_2 + 2ClO_3^- = 2BrO_3^- + Cl_2} \qquad \mathcal{E}_r^\circ = -0.05$$

Esta reacción constituye un caso muy interesante. Aunque es cierto que existe una fuerza directriz para la reacción de cloro con bromato, cuando todas las especies están a las concentraciones unitarias, esta tendencia es tan leve que el equilibrio puede desviarse a la derecha o a la izquierda mediante cambios en la concentración; en consecuencia, las concentraciones altas del ion clorato favorecen que la reacción se efectúe hacia la derecha, mientras que con concentraciones altas de cloro gaseoso se favorece la dirección de la reacción hacia la izquierda.

Halógenos elementales. Los halogenuros se encuentran en la naturaleza como anión X^-. Los halogenuros de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos se encuentran en el agua de mar y en estratos salinos depositados debido a la evaporación del agua de mar. La separación de los elementos a partir de sus sales implica la oxidación del anión. Esto se puede lograr electrolíticamente en disoluciones concentradas para los iones cloruro, bromuro y yoduro, pero se pierde algo de halógeno debido a la hidrólisis. Todos los halógenos, incluyendo al flúor, se pueden obtener mediante electrólisis de sus sales fundidas.

Los halógenos se pueden obtener por medios químicos, excepto el flúor. Por ejemplo, el HCl y el MnO_2 (un anhídrido básico) reaccionan de acuerdo con la ecuación

$$4HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_4 + 2H_2O$$

El tetracloruro de manganeso experimenta una autooxidación-reducción, y se efectúan las siguientes reacciones:

$$2MnCl_4 \rightarrow 2MnCl_3 + Cl_2$$
$$2MnCl_3 \rightarrow 2MnCl_2 + Cl_2$$

Este método de preparación no solamente puede ser usado para el cloro, sino también para el bromo y el yodo. Otros métodos para la preparación del cloro utilizan la oxidación del HCl con oxígeno elemental para dar agua y Cl_2, o la del ion cloruro con $KMnO_4$ en disolución ácida. Los halógenos más pesados pueden ser oxidados con agentes oxidantes relativamente débiles.

Hidruros. Todos los halogenuros de hidrógeno pueden ser preparados por reacción directa de los elementos. Sin embargo, en la obtención del yoduro de hidrógeno, éste estará contaminado tanto con hidrógeno como con yodo, ya que a la temperatura requerida para que se efectúe la reacción a una velocidad razonable, algo del yoduro de hidrógeno se disocia. La fuerza de enlace de los halogenuros de hidrógeno más ligeros, es lo suficientemente grande para que la contaminación, debido a la descomposición, no sea un problema serio.

La preparación de los halogenuros de hidrógeno más ligeros, tales como el HF y HCl, se efectúa comúnmente mediante el tratamiento de sus sales con ácido sulfúrico; por ejemplo

$$CaX_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HX$$

Los halogenuros de hidrógeno pesados no pueden obtenerse por este procedimiento debido a que tanto los iones bromuro, como los yoduros, son oxidados a la forma elemental mediante ácido sulfúrico concentrado:

$$2KI + 3H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + I_2 + 2KHSO_4 + 2H_2O$$

Las obtenciones del bromuro de hidrógeno y del yoduro de hidrógeno generalmente se llevan a cabo mediante la hidrólisis de halogenuros de fósforo covalentes:

$$PX_3 + 3HOH \rightarrow H_3PO_3 + 3HX$$

Los halogenuros de fósforo pueden ser preparados por combinación directa de los elementos.

Oxianiones. El oxianión hiploclorito puede prepararse tratando agua con cloro gaseoso; bajo estas condiciones se efectúa el equilibrio siguiente:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Cl^- + ClO^- + 2H^+$$

Si la disolución se hace básica, el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Los hipocloritos se preparan comercialmente, tratando el hidróxido de calcio, con cloro gaseoso. A este material, se le llama polvo blanqueador, y consiste en una mezcla de $CaCl_2$ y $Ca(OCl)_2$. El ácido hiplocloroso, HClO, es débil, y se descompone formando cloro y agua; en consecuencia, el cloro elemental se puede preparar tratando el polvo blanqueador con un ácido fuerte.

Si la disolución que contiene el ion hipoclorito se trata con una base y se calienta, se efectúa la siguiente reacción:

$$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$$

Al estar presente el ion potasio, el clorato de potasio poco soluble precipita, cuando se enfría la disolución; de este modo, se puede obtener el $KClO_3$ libre de ion cloruro. Es un agente oxidante excelente, y es empleado como una fuente sólida de oxígeno en los explosivos y cerillos de seguridad.

El ácido clórico, $HClO_3$, se puede producir tratando el $KClO_3$ con un ácido fuerte. El $HClO_3$ se descompone con facilidad, especialmente cuando está concentrado, y no se puede preparar en concentraciones mayores de 50%. El ácido concentrado se descompone de la siguiente manera:

$$3HClO_3 \rightarrow HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

El ClO_2 es un radical libre. Es reactivo y explosivo. En agua experimenta la reacción de autooxidación-reducción siguiente:

$$2ClO_2 + H_2O \rightarrow HClO_3 + HClO_2$$

Esta reacción se efectúa rápidamente en presencia de luz; en la oscuridad, el ClO_2 se disuelve en agua, pero la reacción es tan lenta que puede ser recuperado el ClO_2 que no reaccionó. El ácido, $HClO_2$, es inestable y reactivo. Sus sales con metales de transición detonan cuando se les calienta.

Si el $KClO_3$ se calienta cuidadosamente hasta el punto de fusión, (368° C), sucede la descomposición de la manera siguiente:

$$4KClO_3 \rightarrow KCl + 3KClO_4$$

Si se calienta fuertemente o en presencia de MnO_2, el cual actúa como un catalizador, la descomposición se efectúa de acuerdo con la siguiente reacción:

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

Esta última reacción se usa frecuentemente para la preparación de oxígeno en el laboratorio.

Las sales del ion ClO_4^- son las más estables de las formadas por los oxicloruros. Por esta razón, frecuentemente se usan como agentes oxidantes en vez de clorato de potasio, el cual es menos estable. Cuando se acidula el perclorato de potasio, se forma el $HClO_4$. Este es uno de los ácidos más fuertes. Es mucho más estable que los otros ácidos formados por oxicloruros y puede ser destilado bajo presión reducida. El ácido perclórico puro explota en contacto con materia orgánica. No obstante, a concentraciones bajas, el ácido perclórico tiene muchos usos en química analítica y en química *preparativa*. En vista del hecho de que el anión perclorato tiene muy poca tendencia a asociarse con el pequeñísimo catión hidrógeno (es decir, que el $HClO_4$ es un ácido muy fuerte), no es sorprendente encontrar que el ion perclorato llegue a formar pocos iones complejos, si es que los forma.

Los halogenatos e hipohalogenatos de bromo o yodo se forman por la reacción de bromo o yodo elemental en una disolución básica. El ion hipobromito y el ion bromato son completamente similares en su poder oxidante al ion hipoclorito y al ion clorato (como puede verse en la referencia de la tabla 3); en consecuencia, esperamos que sus reacciones sean semejantes. Por otra parte, los iones peryodato y yodato son mucho más estables en disolución acuosa que los correspondientes oxianiones del cloro. En vista de la gran estabilidad del ion yodato (tabla 3), no es sorprendente encontrar que el ion hipoyodito se descompone rápidamente en iones yodato y yoduro, aún a la temperatura ambiente.

La química del ion peryodato es compleja. Aunque hemos indicado en la tabla 3 al ion IO_4^-, el peryodato se encuentra, por lo general, en solución como H_5IO_6 o como cinco aniones asociados. Estos peryodatos pueden ser producidos mediante la oxidación de yodatos con cloro, según se indica a continuación:

$$IO_3^- + 6OH^- + Cl_2 \rightarrow (IO_6)^{-5} + 2Cl^- + 3H_2O$$

$M_5(IO_6)$, $M_3(IO_5)$, $M(IO_4)$, $M_4(I_2O_9)$

Para propósitos de identificación, el primero es considerado como un ortoperyodato; el segundo como mesoperyodato; el tercero como un metaperyodato, y el cuarto como el diperyodato. Se han encontrado sales de ácidos de estos aniones. Estas sales tienen propiedades sorprendentemente diferentes. Por ejemplo, los ortoperyodatos cuando se calientan se descomponen lentamente para formar yodo; por otra parte, los metaperyodatos se descomponen violentamente con desprendimiento de oxígeno.

Oxidos de los halógenos. Los óxidos de los halógenos (tabla 4) son inestables, y con frecuencia se descomponen violentamente. El yodo, que es el halógeno más metálico, forma los óxidos más estables. Es especialmente notoria la estabilidad relativa de los óxidos del bromo y del cloro. De acuerdo con las bases de la electronegatividad, podríamos esperar que los óxidos de cloro fueran menos estables que los de bromo; pero, en realidad, se observa lo contrario. Los óxidos del bromo son tan inestables que sólo se han estudiado bien algunos de estos compuestos; en realidad, estos óxidos han sido descubiertos solamente en los últimos cuarenta años.

TABLA 4. Oxidos comunes de los halógenos

F_2O	Cl_2O	Br_2O	
	ClO_2	BrO_2	I_2O_4
	$(ClO_3)Cl_2O_6$	Br_3O_9	I_4O_9
	Cl_2O_7		I_2O_5

En disolución no son estables numerosos oxianiones del yodo en el estado de oxidación de +7, pero forman sales de cationes univalentes, los cuales tienen las fórmulas siguientes:

El monóxido de cloro, Cl_2O, puede ser obtenido pasando cloro gaseoso a través de óxido mercúrico:

$$Cl_2 + HgO \rightarrow Cl_2O + Hg$$

Cuando se calienta o aun cuando es trasvasado, explota. Este es el anhídrido del ácido hipocloroso y reacciona con el agua fácilmente.

Ya hemos tratado la preparación del ClO_2 gaseoso por descomposición del ácido clórico. Es inestable y muestra propiedades magnéticas, las cuales son concordantes con el hecho de que las moléculas contienen un número impar de electrones.†

Si el dióxido de cloro se trata con una mezcla de O_2 y O_3 (ozono), se forma un óxido en el cual el cloro se encuentra en el estado de oxidación de +6. Debido a que el líquido es diamagnético, parece ser que la fórmula para este óxido es Cl_2O_6.

† Todas las sustancias son diamagnéticas, paramagnéticas o ferromagnéticas. Las sustancias diamagnéticas son repelidas cuando se colocan entre los polos de un imán en forma de herradura; las sustancias paramagnéticas son atraídas. Hablando en general, se puede decir que, el paramagnetismo se encuentra en compuestos con spines desapareados, el diamagnetismo se encuentra en compuestos con spines apareados. No estudiaremos el ferromagnetismo.

Este criterio se corrobora mediante las medidas del peso molecular, las cuales proporcionan los valores esperados para la molécula Cl_2O_6. Por eso encontramos que la molécula ClO_2 con número impar de electrones se encuentra principalmente sin disociar, pero la molécula ClO_3 de número impar de electrones se halla principalmente como Cl_2O_6. El Cl_2O_6 reacciona violentamente con agua y experimenta una autoxidación-reducción para formar $HClO_3$ y $HClO_4$.

Si el ácido perclórico, $HClO_4$, se trata con pentóxido de fósforo, P_2O_5, para quitarle el agua, se forma un aceite incoloro, cuya fórmula es Cl_2O_7. Este es explosivo como los otros óxidos del cloro, pero parece que los óxidos más estables son los que se forman con el estado de oxidación de +7. Por ejemplo, cuando el líquido puro se vacía sobre papel u otro material orgánico a temperaturas ordinarias, no reacciona. Lentamente se disuelve en agua fría para formar $HClO_4$.

Los óxidos del bromo no han sido tan bien estudiados como los del cloro. El monóxido de bromo puede ser obtenido por el mismo procedimiento que se usó para la preparación del monóxido de cloro. Este es el anhídrido del ácido hipobromoso. Los otros óxidos, es decir, el BrO_2 y Br_3O_8, requieren técnicas muy especiales para ser preparados. Sin embargo, los óxidos del bromo son aún menos estables que los del cloro; se descomponen sin explosión.

Los óxidos del yodo, I_2O_4, I_4O_9 y I_2O_5, son sólidos estables. El I_2O_4 se prepara mediante la descomposición del ácido yódico en disolución de ácido sulfúrico concentrada y caliente; el I_2O_5 se obtiene deshidratando el ácido yódico; el I_4O_9 se forma mediante la reacción del ozono y yodo. Estos tres óxidos son estables a temperaturas menores de 100°C.

Los óxidos del yodo no sólo son sorprendentemente inertes, sino que también existe evidencia de que éstos son compuestos iónicos; por ejemplo, se ha sugerido que el I_4O_9 debería de escribirse como $I(IO_3)_3$. No debe extrañar el hecho de que el yodo funcione como un catión en un compuesto iónico; el yodo es el más metálico de los halógenos. Hay otros compuestos en los cuales el yodo se comporta como un catión. Se ha encontrado tanto el estado de oxidación +1 como el de +3 siendo este último el más estable. Entre las sales que han sido aisladas se encuentran las siguientes: $I(ClO_4)_5 \cdot 2H_2O$, $I_2(SO_4)_3$, $I(C_2H_3O_2)_3$, $I(CNO)$, $I(NO_3)$ e $I(ClO_4)$. Las dos últimas son estabilizadas generalmente con la presencia de una base orgánica tal como la piridina.

Compuestos entre halógenos. Por reacción entre los halógenos elementales se forma toda una serie de compuestos. En la tabla 5 se muestran aquéllos que han sido bien estudiados. El número de coordinación de un halógeno determinado, digamos el flúor, parece ser controlado en gran parte por el tamaño atómico; por ejemplo, encontramos que el más grande de los halógenos, el yodo, tiene un número de coordinación mayor con respecto al flúor. Es algo sorprendente que el yodo no se encuentre con un número de coordinación menor que 5 con el flúor. Probablemente el yodo, cuando está coordinado con 5 ó 7 átomos de flúor, es tan estable con relación a compuestos con un número de coordinación más bajo, que si éstos se

forman, inmediatamente experimentan una autooxidación-reducción, para formar los compuestos más altamente coordinados.

Los compuestos entre halógenos no solamente se encuentran como moléculas neutras sino también como aniones. Por ejemplo, con frecuencia los polihalogenuros iónicos se encuentran combinados como aniones con los metales alcalinos pesados. En algunos de estos aniones, el yodo funciona como un elemento metálico localizado centralmente; por ejemplo, I_3^-, ICl_2^-, IF_4^-, IF_6^- e ICl_4^-. El bromo también puede funcionar como elemento localizado centralmente en el BrF_4^-.

Iones complejos. Todos los halogenuros forman iones complejos. Si el átomo central es pequeño, como el ion aluminio, el complejo más estable será aquél con el ion fluoruro. Por otra parte, si el ion central es relativamente grande, como el ion mercúrico o el ion plata, el complejo del yodo con frecuencia será el más fuerte. El primer caso puede ser razonado sobre la base de la fuerza de acidez relativa de los hidruros de los halógenos. Ya hemos hecho notar que el ácido más débil entre éstos es el fluorhídrico. Sobre esta base, parece que en disolución, el ion fluoruro es el más fuertemente unido al catión pequeño cargado positivamente, por las mismas razones que éste forma el enlace más fuerte al protón. Para cationes metálicos pesados la inversa de este comportamiento no se explica fácilmente, pero está bien demostrado que, un ion como la plata, el cual forma complejos con los halogenuros, la fuerza del complejo aumenta con el peso atómico del halogenuro. Posiblemente, este tipo de comportamiento se debe a la formación de un enlace covalente en vez de a un enlace iónico.

Los iones complejos formados entre cationes pequeños y el anión fluoruro compiten con los oxianiones en estabilidad. Dos de éstos son: AlF_6^{-3} y BF_4^-: A partir de consideraciones puramente culómbicas, esperamos que los ácidos correspondientes a estos aniones sean un poco más fuertes que sus análogos con oxígeno, es decir, HBF_4 y H_3AlF_6 contra H_3BO_3 y H_3AlO_3. No hay muchos datos disponibles con respecto a este punto, pero el ácido fluorobórico es aproximadamente tan fuerte como los halogenuros de hidrógeno, mientras que el ácido bórico es un ácido débil.

La estabilidad del ion *cloroaurato*, $AuCl_4^-$, es la causa de la eficiencia del *agua regia* para disolver oro. Con el platino se observa una situación semejante. Para ver esto, considérese el equilibrio que se establece cuando el oro metálico está en contacto con ácido nítrico:

$$6H^+ + 3NO_3^- + Au \rightleftarrows Au^{+3} + 3NO_2 + 3H_2O$$

TABLA 5. Principales compuestos entre halógenos

Yodo	Bromo	Cloro
IF_7, IF_5	BrF_5, BrF_3, BrF	ClF, ClF_3
ICl_3, ICl	BrCl	
IBr		

Termodinámicamente. este equilibrio cae muy a la izquierda. Aún a concentraciones muy fuertes de ácido nítrico, la cantidad de oro que se oxida al estado de +3 no puede determinarse. Sin embargo, si añadimos ion cloruro al ácido nítrico, *para forma ragua regia;* sucede la reacción siguiente

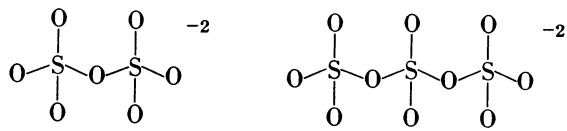
$$Au^{+3} + 4Cl^- \rightleftarrows AuCl_4^-$$

Con la formación del complejo, se reduce la concentración del ion Au^{+3} a un valor muy bajo. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, esto desvía el primer equilibrio a la derecha, y, dado que el complejo del ion cloruro con oro es muy fuerte, la oxidación prosigue hasta completarse.

QUIMICA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO VI

En esta sección, enfocaremos la atención en la química del azufre, selenio y telurio. En otra parte se discute la química de varios compuestos del oxígeno.

Química en disolución. Los estados de oxidación más comunes del azufre en disolución son −2, +4 y +6, como se encuentra en aniones, S^{-2}, SO_3^{-2} y SO_4^{-2}. Como muchos de los aniones tetraédricos, el sulfato puede condensarse para formar cadenas del tipo



No obstante, en ambos aniones condensados, el estado de oxidación del azufre sigue siendo +6; solamente cambian las diversas uniones. Tales estructuras condensadas también se encuentran en los elementos a la derecha y a la izquierda del azufre en la tabla periódica. En general, la estabilidad disminuye con el aumento en la electronegatividad; aquéllos formados con los elementos más electronegativos tienden a adicionar agua y volver a formar el ion del que provienen.

Además de los aniones mencionados anteriormente, el azufre forma varios tioaniones en los cuales el azufre está sustituyendo a uno de los átomos de oxígeno. Debido a que estos aniones son más o menos inestables en disoluciones acuosas, posteriormente haremos consideraciones acerca de su comportamiento en disolución.

De las especies que más comúnmente se encuentran en disolución, es decir, SO_4^{-2}, SO_3^{-2} y S^{-2}, solamente el sulfato es estable en contacto con el aire. En disolución ácida el ion sulfito se descompone para formar el anhídrido gaseoso, SO_2; en disolución básica, el ion sulfito lentamente se oxida para formar el ion sulfato. En disoluciones ácidas, el anión sulfuro se descompone para formar H_2S; gaseoso; en disolución básica o casi neutra, el anión sulfuro es oxidado lentamente por el aire de la atmósfera hasta azufre.

El selenio y el telurio forman los análogos de los iones sulfuro, sulfito y sulfato. Como pudiera suponerse, los iones seleniuro y teluriuro son aún más susceptibles a la oxidación atmosférica. Los seleniatos y teluriatos son menos estables que los sulfatos y funcionan como agentes oxidantes fuertes. (Esta tendencia en los elementos del grupo VI es exactamente la opuesta a la de los elementos del grupo VII. Los peryodatos son más estables que los percloratos.) La fórmula para el ácido telúrico, H_6TeO_6, no es análoga a la del ácido sulfúrico, H_2SO_4; y aunque el ácido selénico, H_2SeO_4, es casi tan fuerte como el ácido sulfúrico, el ácido telúrico es un ácido débil. Los ácidos selenioso y telurioso y los correspondientes selenitos y teluritos son los compuestos más estables de estos elementos.

Oxidos y oxianiones. Se conoce una gran variedad de compuestos que contienen solamente oxígeno y azufre. Los más comunes de éstos son los siguientes:

$$SO_4, \quad S_2O_7, \quad SO_3, \quad SO_2, \quad S_2O_3, \quad SO$$

Debido a que algunos de estos óxidos son inestables o se forman mediante reacciones muy especiales, trataremos solamente el SO_3 y el SO_2, que son estables.

El anhídrido sulfuroso, SO_2, puede producirse mediante la reacción de azufre elemental con oxígeno o acidulando una disolución que contiene ion sulfito, o también por la oxidación con aire de piritas, FeS_2; es decir,

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Aunque, termodinámicamente, el anhídrido sulfuroso debería combinarse con oxígeno para formar el trióxido, en ausencia de catalizador esta reacción no se efectúa fácilmente. El trióxido se obtiene comercialmente, mediante la oxidación del anhídrido sulfuroso en presencia de V_2O_5 o platino usados como catalizadores:

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[Pt]{V_2O_5} 2SO_3$$

El anhídrido sulfuroso también puede ser preparado mediante la descomposición de varios sulfatos tales como $Fe_2(SO_4)_3$ y $K_2S_2O_7$.

El dióxido de azufre y el trióxido de azufre son los anhídridos de los ácidos sulfuroso y sulfúrico. El SO_2 reacciona fácilmente con el agua, y el SO_3 lo hace en forma violenta. El trióxido de azufre tiene fuerte tendencia a combinarse con el agua y la extrae de la madera, celulosa, y otros hidratos de carbono para formar carbón.

El ácido sulfúrico se prepara comercialmente a partir del SO_3, producido mediante la oxidación catalítica del SO_2. El SO_3 se absorbe en una disolución de ácido sulfúrico, y se añade continuamente agua para mantener la concentración constante. El ácido sulfúrico forma varios hidratos definidos. Como el SO_3 el ácido sulfúrico tiene gran tendencia a combinarse con el agua en tal forma que carboniza a los hidratos de carbono.

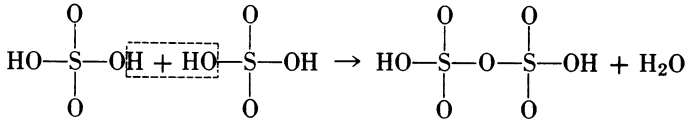
El ácido sulfúrico, cuando está concentrado y caliente es un agente oxidante fuerte. Esto es algo sorprendente en vista del bajo valor del potencial estándar:

$$H_2O + H_2SO_3 = SO_4^{-2} + 4H^+ + 2e^- \qquad \mathcal{E}° = -0.20$$

A la concentración unitaria, el ácido sulfúrico *es* agente oxidante débil; pero, cuando está concentrado (18 molar), la disolución se desvía sorprendentemente del comportamiento termodinámico ideal; el ácido sulfuroso se descompone más fácilmente para formar SO_2; y el aumento en la concentración del ion-hidrógeno desvía el equilibrio anterior hacia la izquierda. Estos tres factores se combinan para dar un agente oxidante que oxidará al carbono a CO_2 y al azufre a SO_2. Esto explica el porqué el ácido sulfúrico concentrado disuelve muchos metales mientras con otros ácidos más fuertes, como el HBr, no sucede esto. La disolución del cobre con ácido sulfúrico concentrado procede como sigue:

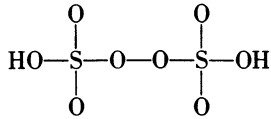
$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

El cobre no se disuelve en ácido sulfúrico diluído. El ácido sulfúrico puede condensarse para formar dímeros de la siguiente manera:

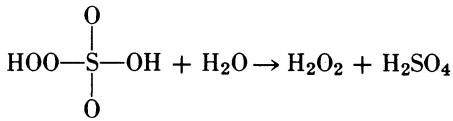


Sin embargo, el ácido pirosulfúrico, $H_2S_2O_7$, se prepara comúnmente añadiendo trióxido de azufre al ácido sulfúrico. Además del ácido piro o disulfúrico, por este mismo procedimiento también podemos preparar el ácido trisulfúrico, $H_2S_3O_{10}$.

Si el ácido sulfúrico se hidroliza a temperaturas inferiores a la ambiente, se forma el ácido peroxidisulfúrico. Este compuesto es algo semejante al ácido pirosulfúrico, pero los dos azufres están unidos por *dos* átomos de oxígeno, en vez de uno; esto es,

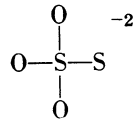


El ácido peroxidisulfúrico es un agente oxidante fuerte. Sus sales son estables, pero el ácido se descompone lentamente en agua para formar ácido sulfúrico y ácido peroxisulfúrico, el cual tiene la fórmula H_2SO_5. Este ácido, llamado "ácido de Caro", experimenta una reacción adicional para formar H_2O_2:



El peróxido de hidrógeno concentrado se prepara por este procedimiento.

Si el sulfito de sodio se trata con azufre pulverizado, se forma el ion tiosulfato, cuya estructura es



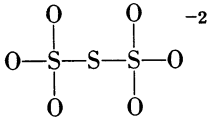
Si se trata una disolución que contenga ion tiosulfato con un ácido fuerte, se descompone de acuerdo con la reacción:

$$S_2O_3^{-2} + 2H^+ \rightarrow S + SO_2 + H_2O$$

Se conocen muchas otras tiosales. Si tratamos tiosulfato de sodio con peróxido de hidrógeno, se efectúa la reacción siguiente:

$$2Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + Na_2S_3O_6 + 4H_2O$$

El anión $S_3O_6^{-2}$ (ion tritionato) se supone que es el análogo sulfurado del ácido pirosulfúrico; esto es,



Las sales de tiosulfato tienen muchos usos en química analítica. El tiosulfato de sodio reduce fácilmente al yodo y forma el ion tetrationato, como se muestra en la ecuación siguiente:

$$2S_2O_3^{-2} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2I^-$$

El ion tetrationato es análogo al anión del ácido peroxidisulfúrico. Dado que el yodo con almidón forma un color azul intenso, se puede determinar si la reacción se efectuó en forma completa en presencia de almidón, por la desaparición del color azul.

Los dióxidos de selenio y telurio se obtienen mediante la reacción de selenio o telurio elementales con oxígeno, o bien quemando los hidruros en presencia de oxígeno. Ninguno de los trióxidos se puede preparar por combinación directa con oxígeno. Los estados de oxidación de +6 de estos dos elementos se obtienen en disolución mediante la reacción del selenito o telurito con un agente oxidante fuerte, tal como ion perclorato o cloro elemental. La ecuación para la última reacción es la siguiente

$$SeO_3^{-2} + Cl_2 + H_2O \rightarrow SeO_4^{-2} + 2H^+ + 2Cl^-$$

El trióxido de telurio puede obtenerse mediante una deshidratación cuidadosa del ácido telúrico. La reacción correspondiente *no* se efectúa con ácido selénico. La

preparación del SeO_3 se logra mediante el calentamiento del trióxido de azufre con seleniato de potasio, en forma tal que sucede un intercambio, como se muestra a continuación:

$$K_2SeO_4 + SO_3 \leftrightarrows K_2SeSO_7 \leftrightarrows K_2SO_4 + SeO_3$$

Debe tenerse cuidado de no sobrecalentar el trióxido de selenio, porque es tan inestable, que aun a temperaturas moderadas se descompone para formar SeO_2 y O_2. Excepto por la inestabilidad del SeO_3, estas reacciones son semejantes a las del SO_3; por ejemplo, éste se combina directamente con el agua para formar H_2SeO_4. Las reacciones del ácido selénico son semejantes a las del ácido sulfúrico, excepto que el H_2SeO_4 es mejor agente oxidante. Como pudiera esperarse, el ácido selénico se condensa para formar los compuestos correspondientes a los pirosulfatos.

Los oxicompuestos del telurio, en contraste con los del selenio, difieren marcadamente de los del azufre. El dióxido de selenio, como el del azufre, se disuelve fácilmente en agua para formar H_2SeO_3; el dióxido de telurio reacciona muy lentamente con el agua, y el ácido que se forma es más débil que los correspondientes ácidos sulfuroso y selenioso.

El trióxido de telurio también es diferente de los otros trióxidos. Es casi insoluble en agua, e inerte con otras sustancias químicas. Como pudiera esperarse, el oxiácido del telurio en el estado de oxidación de +6, H_6TeO_6, se parece poco al ácido sulfúrico.

Hidruros de los elementos del grupo VI. Los hidruros del azufre y selenio pueden prepararse por combinación de sus elementos a temperaturas moderadas. Dado que ambos hidruros son térmicamente inestables, los productos se contaminan con los otros reactivos. El ácido telurhídrico (teluro de hidrógeno) es tan inestable que no se puede preparar a partir de sus elementos; se prepara mediante la electrólisis del agua usando un cátodo de telurio. Ninguno de estos hidruros es completamente estable en disolución acuosa. Los iones sulfuro, *selenuro* y *telururo* se oxidan a sus elementos al reaccionar con el oxígeno atmosférico. Esta reacción, se lleva a cabo más fácilmente con telurio y con más dificultad con azufre. Cuando se queman los hidruros en un exceso de oxígeno, se forma agua y el dióxido. No obstante, si son quemados en presencia de una cantidad limitada de oxígeno, los productos son agua y el elemento.

Todos estos hidruros son ácidos débiles, pero el H_2S es el más débil.

A partir de los hidruros se forman dos sales, la sal ácida (NaHS), y la neutra (Na_2S). Los bisulfuros y sulfuros son semejantes a los hidróxidos y óxidos. Por eso la disolución de sulfuro de sodio en agua es fuertemente básica debido a la reacción

$$Na_2S + H_2O \rightarrow NaOH + NaHS$$

(Esta reacción representa la hidrólisis del ion sulfuro en disolución acuosa.) La reacción se efectúa casi en 90 por ciento. Es obvia la semejanza de esta reacción a la del óxido de sodio con agua; es decir,

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

Se encuentran muchas otras semejanzas en el comportamiento de los óxidos y sulfuros. Del mismo modo, como tenemos la combinación del óxido de un metal con el óxido de un no-metal, es decir, la reacción de los anhídridos básicos y ácidos, también tenemos la combinación del sulfuro de un metal con el sulfuro de un no-metal. Tal tipo de reacciones se indican a continuación:

$$Na_2O + MO_3 \rightarrow Na_2MO_4$$
$$Na_2S + MS_3 \rightarrow Na_2MS_4$$

A diferencia de muchos oxianiones, los tioaniones son inestables en disoluciones ácidas; por ejemplo, cuando acidulamos el compuesto Na_2MS_4, no obtenemos el ácido H_2MS_4; el MS_4^{-2} se descompone para formar el sulfuro del que partimos y el H_2S.

En disoluciones fuertemente básicas, el ion bisulfuro se oxida a S_2^{-2}, especies que en disolución ácida forman el análogo azufrado del peróxido de hidrógeno. Esta reacción puede continuar *para* formar compuestos del tipo H_2S_3 y H_2S_5, que consisten en cadenas de azufre con hidrógenos localizados en los extremos. El selenio y el telurio forman especies similares.

Compuestos halogenados de los elementos del grupo VI. Los elementos del grupo VI forman una gran variedad de compuestos con los halógenos por combinación directa. Los halogenuros comunes se muestran en la tabla 6, junto con algunos de los oxihalogenuros. Los compuestos halogenados de los elementos del grupo VI son semejantes a los compuestos entre halógenos en lo que parece ser un efecto de tamaño; el más alto número de coordinación se encuentra siempre en compuestos con el halógeno más pequeño, el flúor; más aún, sólo los átomos más grandes del grupo VI, el selenio y el teluro, se combinan para formar dos o más enlaces con los halógenos más grandes, el bromo y el yodo.

TABLA 6. Compuestos halogenados de azufre

S_2F_2	S_2Cl_2	S_2Br_2	(S_2I_2)
SF_2	SCl_2		
SF_4	SCl_4		
SF_6	S_xCl_2		
S_2F_{10}			
SOF_2	$SOCl_2$	SO_2Br_2	
SO_2F_2	SO_2Cl_2		
$SO_2(OH)F$	$SO_2(OH)Cl$		
SeF_4	Se_2Cl_2	$SeBr_2$	(Se_2I_2)
SeF_6	$SeCl_4$	$SeBr_4$	(SeI_4)
TeF_4	$TeCl_2$	$TeBr_2$	TeI_2
TeF_6	$TeCl_4$	$TeBr_4$	TeI_4
Te_2F_{10}			

Los fluoruros de azufre SF_6 y S_2F_{10}, son tan estables que no reaccionan en álcalis fuertes o ácidos fuertes. No son solubles en agua, pero se disuelven fácilmente en disolventes orgánicos. Aun a temperaturas elevadas, estos fluoruros no son reactivos, y no se combinan con hidrógeno o con oxígeno. A temperaturas altas, se combinan lentamente con H_2S, como se muestra en la ecuación

$$SF_6 + 3H_2S \rightarrow 6HF + 4S$$

Los otros fluoruros de azufre y todos los fluoruros de selenio y telurio se hidrolizan fácilmente en agua, para dar HF y los oxi-aniones de azufre.

Los cloruros de azufre se obtienen por la unión directa de los elementos:

$$2S + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2$$

La adición posterior de cloro conduce a la formación de SCl_2 y SCl_4. El S_2Cl_2 se disuelve en azufre y reacciona para formar S_3Cl_2 y S_4Cl_2. La estructura de estos compuestos no se conoce, pero es posible que el S_3Cl_2 sean cadenas de azufre con átomos de cloro unidos en los extremos.

Al hidrolizar estos cloruros de azufre se obtienen los productos esperados. Las ecuaciones para la descomposición del tetracloruro de azufre son las siguientes:

$$SCl_4 + 4HOH \rightarrow 4HCl + S(OH)_4$$
$$S(OH)_4 \rightarrow H_2O + H_2SO_3$$

En contacto con los iones hidrógeno y oxhidrilo del agua, los átomos de cloro más electronegativos se asocian con los iones hidrógeno, mientras que los átomos de azufre más electropositivos se combinan con los iones oxhidrilo. Las especies que contienen azufre formadas en este ejemplo particular, liberan agua para formar el H_2SO_3; en disolución ácida éste puede descomponerse más aún, para formar SO_2.

Los oxicloruros de azufre son importantes en síntesis de química orgánica, debido a que se usan para incorporar un átomo de cloro a una molécula orgánica. El cloruro de tionilo, $SOCl_2$, se prepara mediante la reacción del anhídrido sulfuroso con PCl_5:

$$PCl_5 + SO_2 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3$$

En esta reacción no hay cambio en el número de oxidación de ninguno de los átomos que intervienen. El cloruro de sulfurilo, SO_2Cl_2, se obtiene mediante la reacción directa del anhídrido sulfuroso con cloro:

$$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$$

En esta reacción sucede un cambio en los estados de oxidación. Ambos oxicloruros reaccionan con agua para dar ácido clorhídrico y ácido sulfuroso o sulfúrico.

El telurio, el selenio y el azufre no forman compuestos entre sí, pero se conocen algunos compuestos en los cuales está presente también el oxígeno; por ejemplo, el telurio y el selenio forman los sulfitos $TeSO_3$ y $SeSO_3$. La existencia de estos compuestos es consecuente con el hecho de que el selenio y el telurio son más metálicos que el azufre.

QUIMICA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO V

Química en disolución. Los aniones X_3^- de nitrógeno, fósforo y arsénico son inestables en solución acuosa. Sus sales, que se forman con los metales más activos, se hidrolizan de la manera siguiente:

$$Mg_3N_2 + 6HOH \rightarrow 2NH_3 + 3Mg(OH)_2$$

Debido a esto, la química de la disolución de este grupo es la química de sus oxianiones y sus cationes $+3$.

El arsénico, el antimonio y el bismuto se encuentran en los sólidos en el estado de $+3$. En disolución estos iones están fuertemente hidratados; de hecho, el arsénico generalmente se hidroliza para formar el oxianión. El bismuto y el antimonio existen en disoluciones ácidas como catión $+3$, pero tienen una fuerte tendencia a formar el oxicatión en disoluciones neutras o básicas. Por lo tanto, el tricloruro de antimonio en disolución establece el siguiente equilibrio:

$$Sb^{+3} + H_2O \rightleftarrows SbO^+ + 2H^+$$

Si se reduce la concentración del ion hidrógeno, el $SbO(OH)$ se precipita.

Todos estos elementos forman hidruros, pero sólo el de nitrógeno es estable en disolución acuosa; los otros se descomponen.

Los elementos. El nitrógeno constituye el 80% de la atmósfera. Puede ser preparado puro en pequeñas cantidades calentando una disolución de nitrito de amonio. La descomposición sucede de acuerdo con la ecuación

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

El fósforo se encuentra en la naturaleza como $Ca_3(PO_4)_2$. Este elemento puede prepararse en dos etapas. Primero, fundiendo el fosfato con SiO_2, se efectúa la reacción siguiente:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 \rightarrow 6CaSiO_3 + P_4O_{10}$$

Debido a que el óxido P_4O_{10} es volátil a esta temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la derecha de acuerdo con el principio de Le Chatelier. El fósforo elemental se obtiene del óxido mediante tratamiento con carbono:

$$P_4O_{10} + 10C \rightarrow P_4 + 10CO$$

Los vapores de fósforo están formados por moléculas de P_4, en contraste con el nitrógeno que se encuentra como un gas diatómico.

En la forma atómica el nitrógeno es más reactivo que el fósforo. Aun combinado, el nitrógeno es tan reactivo, termodinámicamente, como el fósforo, pero la fuerza del triple enlace nitrógeno-nitrógeno, el cual debe romperse antes de efectuarse la reacción, es tan grande que el nitrógeno reacciona muy lentamente a temperaturas ordinarias. Si no fuera por este hecho, tendríamos muy poco nitrógeno en la atmósfera, ya que todo se combinaría con las sustancias presentes en el océano y en la corteza terrestre. Los enlaces fósforo-fósforo son menos fuertes que el triple enlace nitrógeno-nitrógeno; por esta razón el fósforo parece ser más reactivo. Este es oxidado fácilmente por el aire, aun a la temperatura ambiente. (Esta reacción origina el brillo o fosforescencia que rodea al fósforo en contacto con el aire.)

El fósforo elemental también reacciona en disoluciones básicas como sigue:

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 3KH_2PO_2$$

La reacción con agua se produce rápidamente con fósforo blanco, una de las formas comunes del fósforo, pero si se usa fósforo rojo, la reacción se efectúa lentamente. Las dos modificaciones del fósforo difieren sorprendentemente en sus propiedades. El rojo es inofensivo: mientras que el blanco es venenoso. El fósforo rojo es estable en el aire a temperaturas inferiores de 250°; el fósforo blanco se incendia espontáneamente en el aire a unos 40°. Se tratará más acerca de la *alotropía* (la existencia de varias estructuras) del fósforo elemental en el capítulo siguiente.

El arsénico, antimonio y bismuto se encuentran generalmente combinados con el oxígeno o como aniones. El arsénico elemental se obtiene a partir de arseniuro por la oxidación con aire del anión a óxido; este óxido después es reducido hasta metal usando carbono. Para obtener el antimonio y el bismuto se emplean procedimientos semejantes.

Oxidos y oxianiones. El óxido correspondiente al estado de oxidación de +1 del nitrógeno se obtiene mediante la descomposición del nitrato de amonio:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

Este gas, que mantiene la combustión, se usa como anestésico. Debido a que causa una especie de risa convulsiva, se le llama "gas hilarante".

El óxido de nitrógeno en el estado de oxidación +2 es un gas incoloro que puede formarse por combinación directa de sus elementos a altas temperaturas, es decir, cerca de 3 000° C. Como la combinación del nitrógeno con el oxígeno es una reacción endotérmica, el equilibrio,

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

se desvía a la izquierda a bajas temperaturas y se forma nuevamente nitrógeno y

oxígeno. Este proceso para la producción de NO es factible solamente si los productos se enfrían rápidamente de modo que la inversión del equilibrio sea pequeña. El óxido nítrico es un gas incoloro; puede prepararse oxidando el amoníaco o por la reacción del cobre con ácido nítrico diluido.

Debido a que el NO tiene un número impar de electrones, es paramagnético. Se combina rápidamente con el oxígeno a temperatura ambiente, forma iones complejos con varios de los cationes de los elementos de transición, y reemplaza uno de los átomos de hidrógeno en el ácido sulfúrico. Puede descubrirse la presencia de NO al ponerlo en contacto con una disolución que contiene sulfato ferroso (prueba del anillo café). El complejo formado con el Fe^{+2} tiene un color café oscuro característico. A este complejo también se le usa para identificar al ion NO_3^-, pero es necesario primero reducir el nitrato a NO; esto se logra con el ion ferroso en ácido sulfúrico concentrado.

El dióxido de nitrógeno, como el óxido nítrico es un gas, un radical libre, y paramagnético. Se obtiene rápidamente por la oxidación con aire del óxido nítrico. Una vez formada esta molécula con electrones impares, puede dimerizarse para formar el otro óxido del nitrógeno en el estado de +4. Por lo tanto, si tratamos al NO con oxígeno, se lleva a cabo el siguiente equilibrio:

$$2NO(g) + O_2 \leftrightarrows 2NO_2(g) \leftrightarrows N_2O_4(g)$$

Tanto el NO como el N_2O_4 son incoloros; el NO_2 es café. Si se pone en contacto el NO_2 con agua, se efectúa la reacción siguiente:

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

El HNO_2 formado mediante esta reacción se descompone posteriormente para formar más NO y ácido nítrico. Por eso el dióxido de nitrógeno se puede usar para la producción del ácido nítrico, el cual se prepara en escala comercial, oxidando el amoníaco a óxido nítrico, y éste posteriormente se oxida con aire hasta dióxido de nitrógeno; al tratar el dióxido de nitrógeno con agua, se produce el ácido nítrico.

Cuando el ácido nítrico se trata con un agente deshidrante, como el pentóxido de fósforo, se lleva a cabo la reacción siguiente:

$$2HNO_3 \xrightarrow{P_2O_5} N_2O_5 + H_2O$$

El N_2O_5 es un sólido que funde a temperaturas ligeramente superiores a 15° C y se descompone fácilmente en N_2O_4 y oxígeno.

Se conocen algunos otros óxidos inestables del nitrógeno; por ejemplo, cuando se condensan el NO_2 y el NO, sucede la reacción siguiente:

$$NO_2 + NO \rightarrow N_2O_3$$

El óxido N_2O_3, que es el anhídrido del ácido nitroso, existe generalmente en equi-

librio con NO_2 y NO. El óxido NO_3 se puede preparar haciendo reaccionar ozono con NO_2, como se indica en la ecuación

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$

Como era de esperarse el trióxido de nitrógeno es paramagnético.

El ácido nítrico es un ácido fuerte; en estado puro es un líquido incoloro, pero el comercial común tiene un ligero color debido a la presencia de indicios de NO_2, producidos en presencia de luz, como catalizador, por la reacción siguiente:

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

el cual es catalizado por la luz.

El ácido nítrico concentrado es un agente oxidante tan potente que oxida al azufre elemental a ácido sulfúrico, y al fósforo elemental a ácido fosfórico. Muchos metales que no se disuelven en ácidos, como el ácido clorhídrico, con desprendimiento de hidrógeno, se disolverán en ácido nítrico con desprendimiento de óxidos de nitrógeno. Los dos únicos metales ordinarios que no se disuelven en ácido nítrico son el oro y el platino.

Las reacciones del ácido nítrico con metales son complejas. En las oxidaciones que se efectúan con ácido nítrico diluido, el producto principal es el óxido nítrico, en las oxidaciones efectuadas con ácido nítrico concentrado, el producto principal es el dióxido de nitrógeno. Por lo tanto, en la oxidación del cobre metálico con ácido nítrico, encontramos las reacciones siguientes:

$$8H^+ + 2NO_3^- + 3Cu \xrightarrow{\text{diluido}} 3Cu^{+2} + 2NO + 4H_2O$$

y

$$4H^+ + 2NO_3^- + Cu \xrightarrow{\text{concentrado}} Cu^{+2} + 2NO_2 + 2H_2O$$

Como el NO liberado en la primera ecuación reacciona con el aire, se observa en ambas reacciones un desprendimiento de humo de color café debido al NO_2.

El hierro, el cromo, el aluminio y el calcio se disuelven fácilmente en ácido nítrico diluido, pero, cuando estos metales se tratan con ácido nítrico concentrado, no se efectúa una reacción evidente debido a que los metales se vuelven "pasivos" por una capa de óxido que se forma por la acción del ácido nítrico concentrado. Si los metales cubiertos por la capa del óxido se sacan de la disolución y se golpean con un martillo o se raspan con un alfiler, la reacción procede rápidamente: la ruptura de la capa frágil de óxido permite el contacto entre el metal sin oxidar y el ácido nítrico.

El ion nitrato puede dar productos de reducción diferentes al dióxido de nitrógeno y óxido nítrico. Si el ion nitrato se trata directamente con hidrógeno producido por la acción del álcali sobre cinc, se reduce el ion nitrato a amoníaco.

Cuando se calienta, sus sales son inestables. Las de los metales alcalinos se descomponen en dos etapas. Si se calientan moderadamente, se efectúa la reacción siguiente:

$$2KNO_3 \xrightarrow{350°C} 2KNO_2 + O_2$$

La reacción es más completa si se añade plomo metálico para que reaccione con el oxígeno producido. Si las sales se calientan a temperaturas elevadas, la descomposición es más efectiva:

$$4KNO_3 \rightarrow 2K_2O + 2N_2 + 5O_2$$

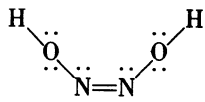
Por eso los nitratos se emplean como fuentes para obtener oxígeno mediante una reacción química, y se usan frecuentemente en la fabricación de explosivos. (La pólvora negra es una mezcla de azufre, carbón y nitrato de potasio; la función del nitrato de potasio es proporcionar oxígeno para la combustión del carbón y el azufre.)

Si los nitritos se tratan con un ácido fuerte, se produce el ácido nitroso, débil e inestable; las disoluciones acuosas son azules al principio de la reacción, pero lentamente se vuelven de color café debido a las reacciones

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Dado que el nitrógeno en el HNO_2 se halla en estado de oxidación intermedio, éste puede funcionar como agente oxidante o como reductor. Cuando el ion nitrito funciona como reductor, se oxida a ion nitrato. Cuando lo hace como oxidante, los productos dependen de la reacción en particular. De este modo la reacción del ion nitrito con el ion yoduro produce yodo y óxido nítrico. En presencia de agentes reductores más potentes, el ion nitrito se puede reducir a amoníaco.

El ácido hiponitroso, $H_2N_2O_2$, es débil, y tiene la estructura probable



Este ácido se produce mediante la reacción de la hidroxilamina (NH_2OH) con el ácido nitroso. Aunque se descompone para formar óxido nitroso y agua, no se le obtiene por hidratación del N_2O.

Los óxidos de fósforo, arsénico y bismuto son preparados por reacción directa de los elementos con el oxígeno. El P_4O_{10} se prepara oxidando el fósforo con un exceso de oxígeno; el P_4O_6 se obtiene oxidando el fósforo con una cantidad limitada de oxígeno. El P_4O_{10} y el P_4O_6 son anhídridos de ácido y, en consecuencia, reaccionan con el agua. En la práctica, al hidratarlos, se obtienen mezclas de polímeros de los ácidos fosforoso y fosfórico, pero, si las condiciones son tales que la hidratación es completa, suceden las reacciones siguientes:

$$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$$
$$P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_3$$

Los óxidos de arsénico se disuelven en agua para formar los ácidos arsenico y arsenioso. Los óxidos del antimonio, como los del telurio, son poco solubles, los del bismuto son completamente insolubles.

Hay tres ácidos comunes del fósforo, que son: H_3PO_4, H_3PO_3 y H_3PO_2. Parece que el fósforo tiene una preferencia marcada por el número de coordinación de 4. Con el H_3PO_4, esta disposición se logra por los enlaces que forma el fósforo con cada uno de los átomos de oxígeno: con el H_3PO_3, mediante enlaces con un átomo de oxígeno, dos grupos oxhidrilo, y un átomo de hidrógeno, y con el H_3PO_2, por enlaces con un átomo de oxígeno, un grupo oxhidrilo y dos átomos de hidrógeno. No se observa un comportamiento semejante en el H_3AsO_4 y el H_3AsO_3. En el estado de oxidación de $+5$ el arsénico es tetracoordinado como el H_3PO_4; en el estado de oxidación de $+3$ el arsénico está enlazado directamente a tres grupos oxhidrilo.

Tanto para el nitrógeno como para el fósforo, el estado de oxidación de $+5$ es el más estable y el estado de oxidación $+3$ puede funcionar como un agente oxidante o reductor. (El estado de oxidación $+1$ del fósforo es un agente reductor particularmente potente, y reduce muchos iones metálicos al metal correspondiente.) Por otra parte, para el arsénico, y el bismuto, el estado de oxidación de $+5$ es el menos estable, siendo un agente oxidante muy fuerte.
El estado de oxidación de $+5$ es no metálico en cuanto a que el óxido es ácido. A manera de contraste, el óxido arsenioso es anfótero, indicando un aumento en carácter metálico del estado de oxidación más bajo.

El oxihidrato del antimonio en el estado de oxidación de $+5$ muestra una coordinación mayor con agua que los otros miembros de este grupo; de hecho, el ácido antimónico puede ser representado mejor por la fórmula $HSb(OH)_6$. La sal sódica, $NaSb(OH)_6$, es una de las pocas sales de sodio insolubles. Por otra parte, el ácido antimonioso tiene la fórmula H_3SbO_3.

El bismuto es un metal y sus óxidos son básicos.

Hidruros. El hidruro más importante de este grupo es el amoníaco. Este, al igual que el agua, es un líquido con enlaces de hidrógeno, y de disociación hasta cierto límite, cuya analogía es la siguiente:

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

que corresponde a

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Así, vemos que en el amoníaco líquido, el NH_2^- desempeña la función de ion oxhidrilo y el NH_4^+ adquiere la función de protón. En el capítulo siguiente estudiaremos con más detalle el parecido entre las soluciones de amoníaco líquido y las soluciones acuosas.

Ya se ha hecho notar que la hidrazina, NH_2NH_2, es análoga al peróxido de hidrógeno, y se puede preparar mediante las reacciones siguientes:

$$NaOCl + HNH_2 \rightarrow NaOH + NH_2Cl$$
$$NH_2Cl + HNH_2 \rightarrow HCl + NH_2NH_2$$

En esta preparación el ácido clorhídrico, que se produce en la segunda etapa, se neutraliza con el hidróxido de sodio de la primera. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, esto desvía el equilibrio de ambas reacciones hacia la derecha.

Además del análogo aminado del peróxido de hidrógeno, se encuentra un análogo mixto en la forma de hidroxilamina, NH_2OH. Este compuesto, producido por la reducción del ácido nítrico, es todavía más inestable que la hidrazina o el peróxido de hidrógeno y se descompone con explosión; en disolución acuosa forma, bien nitrógeno y amoníaco, o sales de hiponitritos. La reacción que se efectúa en su descomposición depende de las condiciones.

El ácido hidrazoico, HN_3, en peso es casi nitrógeno puro. Aunque éste es isoelectrónico con el N_2O, resulta un compuesto extremadamente inestable. Sus sales de sodio pueden prepararse mediante el tratamiento de la amida de sodio con N_2O, como se indica en las ecuaciones

$$NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + H_2O$$

y

$$NaNH_2 + H_2O \rightarrow NaOH + NH_3$$

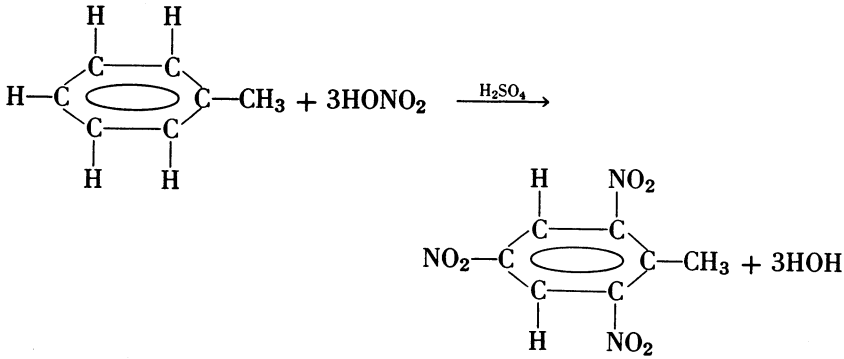
El agua producida en la primera ecuación se elimina mediante la reacción con amida de sodio. El ácido HN_3 es débil y estable en soluciones diluidas. Reacciona con hidróxidos básicos para formar sales de azida. Estas sales de los metales alcalinos y metales alcalinotérreos son estables y, al ser calentadas a temperaturas altas, se descomponen lentamente produciendo nitrógeno. Las azidas de los metales de transición, en los cuales el enlace puede ser covalente, son sensibles a los golpes y detonan.

Los hidruros de los otros elementos del grupo V se preparan mediante la descomposición de los arseniuros, antimoniuros, bismuturos y fosfátidos en agua o en ácido diluido. Como advertimos anteriormente, la fosfina también puede prepararse mediante la reacción del fósforo blanco e hidróxido de potasio en disoluciones acuosas. Todos estos hidruros se descomponen lentamente en agua. Su estabilidad disminuye con el aumento del peso atómico.

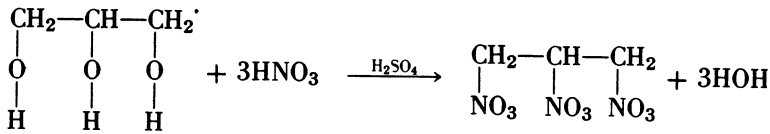
Si la fosfina se produce mediante la reacción de fósforo blanco con álcali acuoso, el producto se contamina con otro hidruro de fósforo que tiene la fórmula P_2H_4. Este hidruro se descompone con la eliminación de hidrógeno para formar una cadena de estructura indefinida que tiene la fórmula general $(P_2H)_n$. Es insoluble en agua y en la mayor parte de los disolventes orgánicos, pero se disuelve en fósforo líquido.

Tanto el PH_3 como la P_2H_4 deberían ser análogos a los compuestos correspondientes de nitrógeno. El análogo de la hidrazina es tan inestable en agua que se hace difícil efectuar un estudio detallado de sus propiedades, pero la fosfina en agua forma una disolución casi neutra, en vez de una disolución básica. Es como el amoníaco en cuanto a que forma sales del tipo PH_4Cl y PH_4Br.

Compuestos covalentes. El ácido nítrico reacciona con compuestos orgánicos de dos maneras:

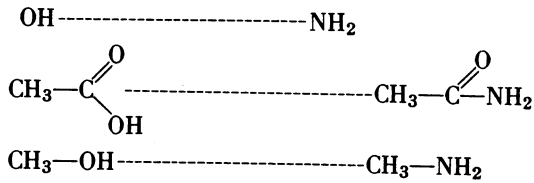


y



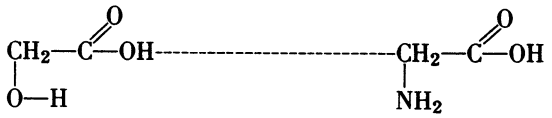
En ambos casos se requiere ácido sulfúrico como catalizador. En la primera reacción, eliminamos agua que proviene del hidrógeno del tolueno y del oxhidrilo del ácido nítrico. El producto, llamado trinitrotolueno, o TNT, contiene nitrógeno como grupo NO_2. Si el ácido nítrico reacciona con moléculas orgánicas que tienen grupos OH, el nitrógeno aparece en la molécula como el grupo NO_3. A este compuesto se le llama trinitrato de glicerol, o nitroglicerina. Ambos compuestos son importantes como explosivos.

Ya hemos advertido que el grupo NH_2 es análogo al grupo OH; en consecuencia, en muchos compuestos orgánicos como ácidos y alcoholes, formamos compuestos análogos como los que se indican a continuación:



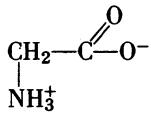
El grupo NH_2 funciona como una base más fuerte que el grupo OH. Así, las moléculas que contienen grupos NH_2 son bases en la química orgánica.

Se conoce un derivado acético en el cual se reemplaza uno de los hidrógenos del grupo CH_3 por un oxhidrilo. A este compuesto se le llama ácido glicólico, y encontramos un análogo de nitrógeno del mismo: es un *aminoácido* llamado glicina. A continuación se indican las estructuras de estos compuestos:

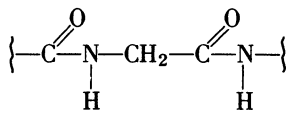


Acido glicólico — Glicina (aminoácido)

Los aminoácidos contienen en uno de sus extremos un grupo ácido, el cual puede ceder protones, y en el otro extremo tienen un grupo básico, que puede reaccionar con el protón. Por eso la glicina puede formar un "ion dipolar" o anfión, cargado negativamente en el extremo ácido y positivamente en el extremo amino, como se indica a continuación:



A la glicina se le encuentra en esta forma en sus cristales. Además de la neutralización interna que se lleva a cabo dentro de las moléculas de los aminoácidos, también hallamos neutralización externa, en donde el extremo ácido de una molécula reacciona con el extremo básico de otra molécula con eliminación de agua. Cuando esto sucede, se forman cadenas largas del tipo



Las *proteínas* —el material de que estamos hechos— están formadas por aminoácidos unidos entre sí de esta manera. Como hay varios aminoácidos y las proteínas se hallan constituidas por miles de aminoácidos unidos, es posible la formación de una fantástica variedad de cadenas de proteínas.

Halogenuros de nitrógeno. Hay dos tipos principales de halogenuros de nitrógeno: los XN_3 y los NX_3. El primero de éstos puede ser considerado como sales de la azida de halógenos electropositivos, y se prepara mediante la reacción

$$AgN_3 + I_2 \rightarrow AgI + IN_3$$

Para entender esta reacción, imagínese que la molécula de yodo se rompe en un átomo cargado positivamente y en otro cargado negativamente. El átomo cargado negativamente se aparea con el ion plata, y el átomo cargado positivamente se aparea con el ion azida. Estas haloazidas son compuestos inestables y explotan fácilmente.

El tipo de halogenuro NX_3 es un derivado del amoníaco, y todos ellos (excepto el NF_3) se preparan mediante la acción directa del halógeno sobre el amoníaco.

(El NF_3 se prepara por electrólisis del fluoruro de amonio.) La hidrólisis de estos halogenuros proporciona una información de su estructura. Indicamos a continuación las ecuaciones de la hidrólisis del NF_3 y del NCl_3:

$$2NF_3 + 3HOH \rightarrow 6HF + N_2O_3$$

y

$$NCl_3 + 3HOH \rightarrow 3HOCl + NH_3$$

En el NF_3, el nitrógeno se halla en el estado de oxidación de $+3$ porque, comparado con el flúor, el nitrógeno es menos electronegativo. Por otra parte, en el NCl_3, el nitrógeno funciona como el elemento más electronegativo y éste reacciona como si estuviera en el estado de oxidación de -3. Solamente los fluoruros de nitrógeno son moderadamente estables; los otros detonan cuando se les golpea. (El NI_3 y el NBr_3 solamente existen en presencia de un exceso de amoníaco.)

El difluoruro de dinitrógeno, N_2F_2, que es muy explosivo, se encuentra en las formas *cis* y *trans*. Ambas estructuras se indican en las fórmulas siguientes:

trans *cis*

Las dos formas son posibles debido a que la hibridación sp^2 con el doble enlace fuerza la molécula a la configuración planar; es decir, es imposible la libre rotación.

Además de compuestos nitrógeno-halógeno, el nitrógeno también forma oxihalogenuros. Estos compuestos generalmente son más estables que los halogenuros.

El fósforo forma una gran variedad de halogenuros por combinación directa con los elementos. Es conveniente hacer notar que, aunque no encontramos un halogenuro para el nitrógeno en el estado de oxidación de $+5$, sí encontramos uno para el fósforo $+5$. La razón es que, en el átomo de nitrógeno, solamente son asequibles para el enlace orbitales *s* y *p*, mientras que en el átomo de fósforo son asequibles para el enlace orbitales *s*, *p* y *d*. La regla del octeto es estrictamente verdadera sólo para las cabezas de familia de la tabla periódica.

Aunque se conocen compuestos con las fórmulas PBr_7, PCl_2Br_4, PCl_3Br_8, etc., los halogenuros de fósforo mejor caracterizados son aquéllos que se encuentran en los estados de oxidación $+3$ (excepto en los halogenuros de yodo) y $+5$. (En los estados de oxidación más bajos, solamente la existencia de P_2I_4 está definitivamente demostrada.) Como se esperaba, estos halogenuros se hidrolizan en agua para producir el halogenuro de hidrógeno y los óxidos hidratados de fósforo. Se pueden considerar como la mezcla de los anhídridos de los oxiácidos hidrohalogenuro y de fósforo. Los halogenuros $+5$ se hidrolizan produciendo ácido fosfórico, y los halogenuros $+3$ produciendo ácido fosforoso. Si no hay suficiente agua para completar

la hidrólisis, se forman los oxihalogenuros; por ejemplo, cuando se trata el PCl_5 con una cantidad de agua limitada, se forman el $POCl_3$ y el ácido clorhídrico.

Los halogenuros de fósforo proporcionan una fuente conveniente de cloro para varias reacciones. Se usan en química orgánica para sustituir los grupos oxhidrilo por grupos cloro, pero, cuando se les usa con este propósito, el pentacloruro es convertido primero a $POCl_3$, para limitar el grado de cloración. Los halogenuros de fósforo también son usados en química inorgánica como agentes clorantes. Por ejemplo, el cloruro de tionilo es obtenido mediante la reacción del anhídrido sulfuroso con PCl_5:

$$PCl_5 + SO_2 \rightarrow SOCl_2 + POCl_3$$

Los halogenuros de arsénico, antimonio y bismuto muestran una variación peculiar en la estabilidad del estado de oxidación de +5. Por eso, tanto el arsénico como el antimonio y el bismuto forman halogenuros en el estado de oxidación de +3. En el estado de oxidación de +5, el arsénico forma solamente los fluoruros, mientras que el antimonio forma todos los pentahalogenuros excepto con el yodo; el bismuto no forma pentahalogenuros.

Otros compuestos covalentes. El fósforo forma varios sulfuros; algunos de ellos son los siguientes:

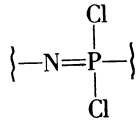
$$P_4S_3,\ P_4S_5,\ P_4S_7,\ P_2S_5$$

Las determinaciones del peso molecular en disolución indican que tanto el P_2S_5, como el "P_2O_5", realmente se encuentran en forma de moléculas P_4S_{10}. Por eso, en cada uno de estos compuestos, la molécula mantiene unido a un grupo de cuatro átomos de fósforo. Algunos de estos compuestos son inestables: el P_4S_3 se usa en la fabricación de algunas clases de cerillos que se pueden encender al "frotarlos en cualquier parte". Las electronegatividades relativas del fósforo y del azufre son tales que el fósforo es el elemento más electronegativo; en consecuencia, al hidrolizar el sulfuro de fósforo, se produce el H_2S y los óxidos del fósforo.

Si el PCl_5 se trata con cloruro de amonio, se efectúa la reacción siguiente:

$$PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow (NPCl_2) + 4HCl$$

El $NPCl_2$ no se encuentra como una sola unidad, sino que está unido con otras unidades para formar anillos de tres o cuatro miembros, en los cuales la unidad estructural es la siguiente:



Si el compuesto se calienta, estos anillos se abren formando cadenas largas y elásticas como el hule. Todos estos compuestos son insolubles en agua y particularmente

estables en presencia de ácidos y álcalis, pero son solubles en disolventes orgánicos. En estos disolventes, se hidrolizan para formar HCl. El anillo *no* se rompe, pero los átomos de cloro se reemplazan por grupos OH para formar una variedad de ácidos que tienen el nombre genérico de ácido fosfímico. Si esos ácidos se hidrolizan más mediante condiciones drásticas, los productos finales son amoníaco y ácido fosfórico.

El arsénico, el antimonio y el bismuto también forman sulfuros. Basándose en los análogos del oxígeno de los compuestos de azufre, los sulfuros de arsénico y antimonio deberían ser anfóteros. En presencia de un exceso de ion sulfuro, forman los tioaniones, como se indica en la ecuación siguiente

$$As_2S_3 + 3S^{-2} \rightarrow 2AsS_3^{-3}$$

PROBLEMAS

1. Indicar las estructuras electrónicas y estimar los ángulos de enlace en los compuestos siguientes:

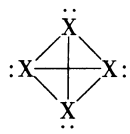
(*a*) P_4O_{10} (*b*) NO_2
(*c*) N_2O_3 (*d*) H_3PO_3
(*e*) Cl_2O_7 (*f*) H_2S_3
(*g*) ClO_2

2. Indicar las especies diamagnéticas de los compuestos del problema 1.

Resp. *(a), (c), (d), (e), (f).*

3. Si un compuesto es dúctil, puede ser estirado en forma de alambres y golpeado repetidamente, hasta obtener láminas delgadas, ¿cuáles serán más dúctiles, los cristales metálicos o los cristales moleculares? Explicar la respuesta.

4. Las energías de los enlaces triples en N≡N y P≡P son respectivamente 224 kcal y 120 kcal. Las energías de enlace-simple son para N—N de 38 kcal, y para P—P de 51 kcal. Basándose en estos datos, calcular cuál de las formas es la más estable, la diatómica o la tetratómica.



o $:X{\equiv}X:$

Efectuar los cálculos, tanto para el nitrógeno como para el fósforo. El fósforo existe en ambas formas. La forma estable depende de la temperatura. ¿Será favorecido por bajas o altas temperaturas? El :P≡P:. Explicar la respuesta.

Resp. $X_4 \rightarrow 2X_2$; $\Delta E = -220$ kcal para N_2; $\Delta E = +66$ kcal para P_2. Las formas estables son N_2 y P_4; P_2 es favorecido por temperaturas altas.

5. Mediante cálculos, demostrar que

$$H_2 = 2H^+ (10^{-7}M) + 2e^- \qquad \mathcal{E} = 0.414$$

conociendo que

$$H_2 = 2H^+ + 2e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = 0.000$$

6. Comparar la estabilidad térmica y la constante de ionización del HAt con respecto a las estabilidades térmicas y constantes de ionización de los otros halogenuros de hidrógeno.

7. Explicar por qué una sal disociada disuelta en peróxido de hidrógeno líquido muestra un comportamiento ideal a mayor concentración que cuando se disuelve en agua.

8. Existe una rotación restringida alrededor del enlace O—O en el peróxido de hidrógeno. Suponer que la naturaleza de esta rotación restringida es semejante a la que se encuentra en el etano y diseñar una perspectiva tridimensional de la molécula del peróxido de hidrógeno.

9. Basándose en consideraciones estructurales, indicar qué ácido será más fuerte: el H_3PO_3 o el H_3AsO_3. *Resp.* El H_3PO_3.

¿Cuál será el más fuerte: el ácido telúrico o el sulfúrico? *Resp.* El H_2SO_4.

*** 10.** Todos los aniones de los halogenuros, incluyendo los oxianiones, son incoloros. Basándose en el estudio de la química de disolución de los halógenos, explicar las observaciones siguientes:

Un tubo de ensayo, A, contiene una disolución de yoduro de potasio. Después de añadir 1 gota de agua saturada con cloro, la disolución se vuelve café, éste es el color característico del yodo en presencia de ion yoduro. Después de añadir 10 gotas de agua de cloro, la disolución se vuelve incolora.

Un tubo de ensayo, B, contiene una disolución de bromuro de potasio. Después de añadir 1 gota de agua de cloro, la disolución se vuelve de un color café rojizo, característico del bromo libre. Este color persiste cuando se le añade más agua de cloro.

*** 11.** El yodo es muy poco soluble en agua. En presencia del ion yoduro, se forma un ion complejo, I_3^-, el cual es completamente soluble. El yodo gaseoso es púrpura. Una disolución de yodo en yoduro de potasio acuoso es de color café. Si esta disolución se agita con CCl_4 —el cual es un disolvente inerte no-polar e inmiscible con el agua—, la disolución acuosa se vuelve púrpura. Explicar estas observaciones.

12. Teniendo los siguientes datos:

$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = -0.771$$

idear una prueba para averiguar si una disolución de KBr contiene algo de KI. Se podría perfeccionar esta prueba basándose en la información dada en los problemas 10 y 11.

13. ¿Cuánto cloro será producido cuando se tratan 5.0 g de MnO_2 con un exceso de HCl a 0° C? Bajo estas condiciones, el producto final es $MnCl_3$.

*** 14.** A un recipiente cerrado que contiene 10 moles de $KClO_3$ disueltos en suficiente agua para tener 100 litros de disolución se le agrega un exceso de bromo. ¿Cuántos moles de cloro serán obtenidos si la presión parcial del cloro se mantiene a 1 atm? *Resp.* 3.0×10^{-4}.

15. Ideese un proceso químico para aislar bromo a partir del agua de mar. Considérese que el bromo está presente como $MgBr_2$.

16. Esbócese un método para obtener $KClO_3$ puro a partir del cloro elemental. El $KClO_4$ es aún menos soluble a 0°C que el $KClO_3$. Delíneese un método para preparar $KClO_4$ puro.

17. Indíquense las sales de potasio de los peryodatos.

18. Escríbanse las ecuaciones ajustadas de lo que se indica a continuación:

(a) La autooxidación-reducción del KIO.
(b) La preparación del Br_2O.
(d) La reacción del Cl_2O_6 con agua.
(c) La reacción del Br_2O con agua.
(e) La reacción del NO_2^- con I^- en disolución ácida.

19. ¿Cuál de los halogenuros formaría el complejo más fuerte con Hg^{+2}? *Resp.* El I^-.
¿Qué halogenuros formaría el complejo más fuerte con el Al^{3+}? *Resp.* El F^-.

20. Indicar la estructura y los ángulos de enlace del $Cl_2O_7^-$ y del $P_2O_7^{-4}$. ¿Cuál será el más estable en disolución acuosa?

***21.** Escribir las ecuaciones balanceadas para las reacciones siguientes en disolución acuosa:

(*a*) Ag + conc. HNO_3 (*b*) C + conc. H_2SO_4
(*c*) Ag + dil. HNO_3 (*d*) $Se^{-2} + O_2$
(*e*) $SeO_3^{-2} + HClO_4$ (*f*) $H_2S_2O_8$ + calor

22. En disoluciones ácidas moderadamente fuertes, el NO_3^- reacciona con S^{-2} para formar azufre libre. Escribir una ecuación ajustada para esta reacción.

Resp. $4H^+ + 2NO_3^- + S^{-2} \rightarrow 2NO_2 + S + 2H_2O$.

23. La ΔG° para la reacción

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

es -33.5 kcal a 25°C. La ΔH° es -47.0 kcal. Si, como es común, ΔH° y ΔS° son independientes de la temperatura, ¿cuál será la constante de equilibrio a 25°C y a 500°C?

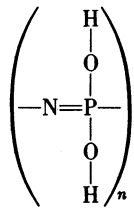
24. Indicar la estructura probable y los ángulos de enlace de los siguientes compuestos:

(*a*) $H_2S_3O_{10}$ (*b*) AsO_3^{-3}
(*c*) S_3Cl_2 (*d*) P_4S_6

25. Hágase una lista de todas las sales de potasio de los ácidos H_3PO_4, H_3PO_3 y H_3PO_2.

26. Escribir las ecuaciones para las reacciones siguientes:

(*a*) Hidrólisis del SO_2Cl_2. *Resp.* $SO_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2SO_4$.
(*b*) Hidrólisis del $SOCl_2$.
(*c*) Hidrólisis del NI_3.
(*d*) Hidrólisis completa de



27. Explicar la observación siguiente: El Sb_2O_3 se disuelve completamente en HCl concentrado. Pero cuando la solución se diluye, se forma un precipitado.

28. Si se obtienen 10 g de P_4 calentando $Ca_3(PO_4)_2$ con SiO_2 y después reduciendo el P_4O_{10} formado, con carbono, ¿cuánto $CaSiO_3$ será producido como un subproducto?

29. Al fósforo se le encuentra en dos formas estructurales. A temperatura ambiente, el fósforo blanco es inestable comparado con el fósforo rojo, pero ambos pueden conservarse a dicha temperatura durante largo tiempo. Cuando son evaporados, forman moléculas idénticas de P_4. ¿Cuál de las dos formas del fósforo tendrá mayor presión de vapor?

30. Escribir la estructura del producto obtenido cuando el NO reacciona con H_2SO_4.

31. El ácido nítrico se prepara de la siguiente manera: primero se oxida amoniaco empleando aire, luego los productos así oxidados se tratan con agua. Escribir las relaciones que se efectúan en este proceso.

32. Si se obtienen 5 g de HNO_3 por hidrólisis de NO_2 y subsecuente descomposición del ácido nitroso formado, ¿cuántos gramos de NO_2 se hidrolizaron?

33. Escribir las reacciones que se efectúan cuando se acidula una disolución de sulfato

ferroso y KNO_3 con H_2SO_4 concentrado. (La interfase del H_2SO_4 concentrado y disolución $FeSO_4$-KNO_3 adquiere un color café.)

34. Un estudiante efectúa pruebas para identificar NO_3^- de acuerdo con el procedimiento descrito en el problema 33. Observa la presencia de un anillo rojo en la interfase y considera que en dicha disolución se encuentra presente el ion NO_3^- Después encuentra que había I^-, pero no NO_3^-. Explicar sus resultados.

Indicación. Las sales ferrosas en disolución se oxidan fácilmente a ion férrico por la presencia del aire disuelto.

35. Si se pudiera obtener una muestra pura de $(NO^3)_x$ disuelta en CCl_4, ¿qué pruebas debería realizar para llegar a la conclusión de que la estructura es NO_3 en vez de N_2O_6?

36. Escribir las ecuaciones para:

(a) La reacción de Zn con NO_3^- en disolución básica.

Resp. $6H_2O + 4Zn + NO_3^- + 7(OH^-) \rightarrow 4Zn(OH)_4^{-2} + NH_3$.

(b) La preparación del $H_2N_2O_2$ a partir de HNO_2 y NH_2OH.

(c) La reacción del As_2O_3 con NaOH.

(d) La reacción del As_2O_3 con H_2SO_4.

(e) La descomposición de NH_2OH.

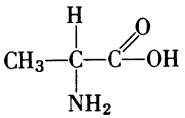
(f) La reacción del AsS_3^{-3} con H_2SO_4.

Resp. $2AsS_3^{-3} + 6H^+ \rightarrow 3H_2S + As_2S_3$.

37. ¿Cuántos gramos de $NaNH_2$ se requieren para obtener 2 g de NaH_3?

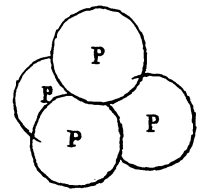
38. Una muestra de NaN_3 se calienta y se descompone completamente. El gas desprendido se recoge sobre agua a 100°C en una ampolleta de 1 000 cc a una presión total de 1.20 atm. ¿Cuánto NaN_3 se descompuso?

39. Una molécula de proteína está formada por diez unidades. Si ocho de ellas son glicina y dos alanina,



¿cuántas proteínas diferentes pueden existir con estos constituyentes? (Las proteínas contienen hasta 10^6 unidades. Existen nueve aminoácidos esenciales. El número de combinaciones diferentes en una proteína de longitud definida es comparable a la distancia más grande que se puede encontrar en la Vía Láctea expresada en Ångstroms.)

22



Estructuras y reacciones de los no-metales

En este capítulo examinaremos los aspectos estructurales de la química de los no-metales, no desde el punto de vista de catalogar sus reacciones, sino más bien para explorar los aspectos más generales de su química. Con este propósito, estudiaremos la alotropía, la acción disolvente, la química de ácidos-bases, y la dependencia de la geometría de las moléculas en su estructura electrónica.

ALOTROPIA

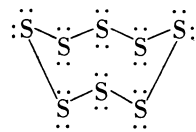
La mayoría de los elementos metálicos cristalizan en los tipos de empacamiento centrados en el espacio, centrados en las caras o hexagonal compacto, pero se encuentra una variedad más amplia de estructuras entre los no-metales y metaloides. De los no-metales solamente los halógenos, el oxígeno y el nitrógeno cristalizan para formar cristales moleculares en los cuales las moléculas diatómicas se mantienen en un ordenamiento regular. Los otros tienen estructuras que difieren radicalmente, incluso de los elementos cercanos a ellos en la tabla periódica. Por ejemplo, el azufre forma un cristal molecular que consiste en anillos S_8; por otra parte, al fósforo se le encuentra como una cadena de átomos unidos en *zig-zag*. Por eso, mientras los metales son sistemáticos en cuanto a que sólo se les encuentra en unas cuantas estructuras, los no-metales presentan una diversidad de las mismas. En consecuencia, la química de los metales es relativamente simple, mientras que la de los no-metales es mucho más difícil de sistematizar pero, a la vez, más interesante.

Con frecuencia un elemento, en especial no metálico, puede aparecer en dos o más formas moleculares estructuralmente distintas; este fenómeno se denomina *alotropía*. La forma común del oxígeno es la molécula diatómica, O_2, que es como se encuentra en la atmósfera. Otra forma del oxígeno es la molécula triatómica, O_3, llamada *ozono*, que se obtiene mediante una descarga eléctrica. Tales modificaciones en estructura son acompañadas por cambios espectaculares en reactividad; la forma diatómica del oxígeno es esencial para los procesos vitales; la forma triatómica es venenosa.

Todos los elementos del grupo V presentan alotropía, excepto el nitrógeno. El fósforo se encuentra, por lo menos, en tres formas alotrópicas; la blanca, la roja y la negra. El fósforo blanco es reactivo y venenoso; el fósforo rojo es moderadamente reactivo y no venenoso; el fósforo negro es prácticamente inerte. Los detalles referentes a la estructura y la relación de estas formas diferentes del fósforo no han sido bien demostrados. (Parece ser que existen dos formas de fósforo blanco y seis de fósforo rojo.) A temperatura baja el vapor de fósforo consiste en moléculas tetratómicas, mientras que a temperaturas altas cambia a la forma diatómica, que es semejante al nitrógeno, pero con una fuerza de enlace muy baja; a temperaturas más altas la forma diatómica se disocia en sus átomos.

Los elementos del grupo VI también existen en varias formas alotrópicas. Trataremos con algún detalle la alotropía del azufre para darnos una idea de la complejidad de la química de estos elementos.

A temperaturas ordinarias, el azufre se encuentra como una unidad molecular que contiene ocho átomos de azufre formando un anillo. Su estructura es la siguiente:



El azufre *rómbico*, en forma sólida es estable a la temperatura ambiente; sus moléculas, en forma de corona, están empacadas juntas en un cristal molecular. El azufre rómbico funde de 110° a 120°C. Después de enfriar el azufre fundido, encontramos una variedad diferente de azufre cristalino; éste es el azufre *monoclínico*. Aunque la estructura no es conocida con certeza, se cree que el azufre monoclínico está formado por moléculas S_8, pero el arreglo de la red es diferente a la del azufre rómbico. A temperatura ambiente, el azufre monoclínico regresa lentamente a la forma de azufre rómbico.

El comportamiento del azufre en función de la presión y la temperatura está representado por el *diagrama de fases* que se muestra en la fig. 1 y que resume los cambios que le suceden al azufre cuando está en un recipiente (provisto de un pistón) a presión P y a la temperatura t. En estas condiciones, indicadas por la flecha 1, el azufre se encuentra presente como la modificación rómbica S_R. Si mantenemos la temperatura constante y reducimos la presión hasta el punto indicado por la X, el azufre rómbico cambia a azufre monoclínico S_m, estado en el que persiste a medida que la presión es disminuida hasta que llegamos al punto indicado por la letra Y; entonces el azufre se evapora, formando moléculas gaseosas S_8. Al reducir aún más la presión, sólo se logra influir en la expansión del azufre gaseoso. En el punto Y, la presión del azufre gaseoso es cerca de 0.01 mm.

Consideremos ahora un proceso en el que el azufre se encuentra inicialmente en el punto 2 del diagrama. Mantengamos la presión constante, pero aumentemos lentamente la temperatura, como se indica por la flecha con el número 2. El azufre rómbico persiste hasta que la temperatura alcanza el punto indicado por la X';

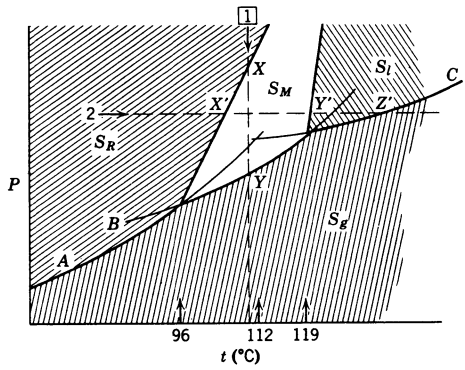


Fig. 1. Diagrama de fases para el azufre.

después cambia a azufre monoclínico. A medida que aumentamos la temperatura, llegamos al punto indicado por la *Y'*, y el azufre monoclínico se funde para formar azufre líquido, que persiste hasta que se alcanza la temperatura indicada como *Z'* entonces, se evapora y, al aumentar aún más la temperatura, simplemente se calienta el azufre gaseoso.

¿Qué es lo que sucede cuando calentamos al vacío un matraz que contiene azufre rómbico? Si conservamos durante mucho tiempo la temperatura a 96°C, el azufre rómbico es transformado en azufre monoclínico, el cual persiste hasta 119°C, siendo éste el punto en el que aparece el azufre líquido. Sin embargo, en condiciones normales, el cambio de azufre rómbico a azufre monoclínico sucede tan lentamente que no se logra el equilibrio. Por eso, cuando calentamos rápidamente el azufre rómbico, la presión de vapor es la indicada por la línea *A* y la *extensión de la línea A* hasta 112°C. En este punto hay una transición de azufre rómbico sobrecalentado a azufre líquido sobreenfriado. Este comportamiento metaestable se representa por la línea *A* para el azufre rómbico y por la línea *C* para el azufre líquido. Si calentamos rápidamente al azufre rómbico a 112°C se funde; si lo mantenemos a esta temperatura, el líquido formado se solidifica lentamente, para formar azufre monoclínico. Si enfriamos hasta la temperatura ambiente al azufre monoclínico así formado, éste, que es metaestable a dicha temperatura, persistirá durante algunos días antes de que se transforme en azufre rómbico.

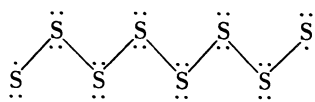
Obsérvese que si a 110°C aumentamos gradualmente la presión, se presenta una transición de azufre monoclínico a azufre rómbico. Esta observación está de acuerdo con el principio de Le Chatelier; el azufre rómbico es más denso que el azufre monoclínico.

No solamente la estructura del azufre sólido es compleja, sino que el líquido también está formado por algunos tipos diferentes de moléculas. Se les designa como S_λ, S_μ, S_π. Tanto S_π como S_λ son solubles en CS_2, pero la tercera variedad, S_μ, es insoluble. Se cree que inmediatamente por encima del punto de fusión, el azufre está constituido por cadenas de azufre formadas al romperse los anillos

de S_8 junto con algunas moléculas de anillos cerrados de S_8. La variedad de azufre S_μ parece ser un material polimérico formado por la unión de cadenas de ocho átomos de azufre.

El punto de fusión del azufre monoclínico es de 119°C aproximadamente. Si mantenemos el azufre a esta temperatura, encontramos que el punto de fusión tiende a bajar lentamente, aproximadamente 114°C. Aparentemente, cuando el azufre monoclínico comienza a fundirse, el líquido de la superficie está formado casi únicamente por S_λ. Pero, con el tiempo, se establece un equilibrio entre S_λ y el S_μ. La fracción de S_λ y S_μ en el líquido cambia con la temperatura y, por consiguiente, sucede una diversidad de cambios en el azufre fundido. Precisamente por encima del punto de fusión el azufre líquido móvil es de color amarillo: a medida que se le calienta, el líquido cambia gradualmente a color rojo y se vuelve más viscoso. Cuando el azufre puro es calentado de 160° a 166°C la viscosidad del líquido aumenta por un factor de 2 000. Este aumento continúa hasta cerca de 180°C; después, la viscosidad otra vez disminuye a las temperaturas comprendidas entre 180°C y 445°C, siendo esta última el punto de ebullición.

Una interpretación que se le da al comportamiento del azufre fundido es la siguiente: precisamente, por encima del punto de fusión, el azufre líquido está formado principalmente por moléculas anulares de S_8; a temperaturas ligeramente superiores, el anillo S_8 se abre para formar



Esta cadena es reactiva debido al electrón desapareado del extremo del átomo de azufre y puede combinarse con cadenas semejantes para formar una molécula gigante (probablemente, S_μ). Estas cadenas gigantes tienen una viscosidad muy alta debido a que se enredan unas con otras con lo cual su movilidad disminuye. El aumento de la viscosidad continúa hasta que la mayor parte del azufre fundido está en la forma de cadena-larga. Al aumentar la temperatura aún más, ya no hay un aumento de la fracción fundida, que es un polímero, y el promedio de la longitud de la cadena del azufre polimérico disminuye debido a la ruptura de los enlaces azufre-azufre; en consecuencia, se presenta una disminución en la viscosidad.

Una simple observación le da apoyo a la teoría descrita anteriormente. Si al azufre fundido le añadimos una molécula que pueda reaccionar con los extremos de la cadena, esto debería evitar la formación de cadenas largas con lo cual se reduciría la viscosidad. La viscosidad del azufre más puro a una temperatura alrededor de 200°C corresponde a una longitud de la cadena de 100 000 átomos. Si añadimos 0.02% de yodo al azufre líquido y después lo calentamos a 200°C, la viscosidad disminuye a un valor que corresponde a una longitud de cadena de 3 000 átomos solamente.

Si el azufre polimérico fundido se enfría a la temperatura ambiente, se obtiene una forma diferente de azufre sólido, a la cual se le denomina azufre *plático*. Este azufre presenta una elasticidad como la del hule y es suave y flexible.

El vapor de azufre es complejo. Dependiendo de la temperatura, éste puede existir en cualquiera de las formas siguientes: S_8, S_6, S_4, S_2, S. Las propiedades magnéticas del S_2 revelan que el azufre diatómico, como el oxígeno diatómico, contiene dos electrones desapareados.

DISOLVENTES NO-ACUOSOS

Es de esperarse que pensemos acerca de la química de las disoluciones en términos de las reacciones en las cuales interviene el agua como el disolvente. Sin embargo, si examinamos otros disolventes, como el amoniaco líquido, encontramos que las reacciones de neutralización y anfoterismo son típicas en general de la química de la disolución y no de las disoluciones acuosas. En esta sección estudiaremos nuevamente al agua para ver a qué propiedades conduce su acción como disolvente. Encontraremos que las propiedades del agua no son únicas en su género; consecuentemente, pueden ser encontrados otros disolventes los cuales experimentan, en general, reacciones semejantes a las del agua, pero espíficamente diferentes de ella. Tales observaciones conducen a un estudio más amplio y a una mejor comprensión de las reacciones en disolución.

Disolventes. La principal propiedad que hace del agua, como un efectivo disolvente para electrólitos, en su elevada constante dieléctrica. También es un buen disolvente para líquidos orgánicos con enlaces de hidrógeno tales como los alcoholes. Con éstos, la cualidad disolvente del agua radica en el hecho de que ésta forma un enlace de hidrógeno a una molécula de alcohol casi tan bien como otras moléculas de alcohol; en consecuencia, los líquidos con enlaces hidrógeno se separan y se mezclan con moléculas de agua debido a que el enlace de hidrógeno perdido en su separación es ganado nuevamente en la disolución. Existen varios líquidos que tienen una elevada constante dieléctrica y presentan enlace de hidrógeno fuerte; entre éstos están la hidrazina, el peróxido de hidrógeno, el amoniaco, el fluoruro de hidrógeno, y la hidroxilamina. Todas estas sustancias como disolventes son parecidas al agua, pero, por razones de estabilidad, ordinariamente se usan sólo el amoniaco y el fluoruro de hidrógeno. El dióxido de azufre también es usado como un disolvente. Este difiere de los anteriores en que no contiene protón. Es similar a aquéllos que hemos estudiado anteriormente, en cuanto a que tiene una constante dieléctrica moderadamente alta (cerca de 14).

Al tratar sobre las disoluciones acuosas encontramos útil clasificar reacciones como ácidas o básicas, dependiendo de su efecto sobre el equilibrio:

$$2HOH \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \qquad K = 10^{-14}$$

Si un reactivo actuó de tal manera que aumentó la concentración del ion hidronio, lo denominamos reactivo ácido. Si, por otra parte, éste aumentó la concentración del ion oxhidrilo, lo denominamos reactivo básico. Por eso fue esencial indicar en esta descripción que el agua experimenta esta autodisociación. En otras palabras, una de las propiedades características del agua como disolvente es su disociación

TABLA 1. Propiedades del agua y el amoniaco puros

	Amoniaco	Agua
Punto de fusión	195°K	273°K
Punto de ebullición	240°K	373°K
Constante dieléctrica en el punto de ebullición	22	48
Densidad, g/cc, en el punto de ebullición	0.68	0.96
$K_{dis.}$	10^{-33} (−50°)	10^{-14} (25°C)

en iones hidrógeno y iones oxhidrilo. Estos otros disolventes experimentan reacciones de autodisociación del tipo:

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \qquad K = 10^{-33}$$
$$2HF \rightleftarrows H_2F^+ + F^- \qquad K > 10^{-14}$$
$$2SO_2 \rightleftarrows SO^{+2} + SO_3^{-2} \qquad K \sim 10^{-13}$$

Por lo tanto, la semejanza entre el agua y estos tres disolventes radica en la elevada constante dieléctrica y en este proceso de autodisociación. Cuando decimos que una disolución acuosa es ácida, queremos indicar que hay un aumento en la formación de cationes positivos formados por la disociación del disolvente. Bajo tales conceptos, el NH_4^+ es ácido en amoniaco líquido, el H_2F^+ es ácido en fluoruro de hidrógeno líquido y el ion SO^{+2} es ácido en el dióxido de azufre líquido.

QUIMICA DEL AMONIACO LIQUIDO

Antes de empezar el estudio de la química del amoniaco líquido, examinemos la tabla 1. Existe una diferencia marcada entre el agua y el amoniaco. En primer lugar, el amoniaco hierve a temperatura más baja que el agua; consecuentemente, las reacciones en amoniaco líquido deberán ser efectuadas a temperaturas mucho más bajas que aquéllas a las que se llevan a cabo en disoluciones acuosas. En segundo lugar, la constante dieléctrica del amoniaco en el punto de ebullición es cerca de la mitad de la del agua en el punto de ebullición; consecuentemente, la atracción interiónica se esperaría que fuera mucho más fuerte en el amoniaco. Finalmente, la constante de disociación del amoniaco es mucho menor que la del agua; consecuentemente, las reacciones que dependen de la concentración del anión disolvente y del catión, es decir, las reacciones análogas a la hidrólisis, no son tan comunes en el amoniaco líquido como en el agua.

En el amoniaco líquido, el ion NH_2^- desempeña la función de los iones oxhidrilo; el ion NH_4^+ desempeña la función del ion hidrógeno. En la tabla 2, mostramos algunos de los análogos agua-amoniaco; el hidróxido de litio corresponde a la *amida de litio;* el óxido de litio corresponde a la *imida de litio.* No hay un análogo

TABLA 2. Análogos amoniaco-agua

H_2O	NH_3
LiOH	$LiNH_2$
Li_2O	$Li_2(NH)$, Li_3N
$Al_2O_3 \cdot xH_2O$	$Al_2(NH)_3 \cdot xNH_3$, AlN
$HCl \cdot H_2O$	NH_4Cl
HNO_3	$HN(NH)_3$, HN_3, NH_4NO_3
$CH_3C(=O)-OH$	$CH_3-C(=NH)-NH_2$
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	$CaCl_2 \cdot 6NH_3$

directo para el nitruro de litio ni para el nitruro de aluminio; corresponden a amidas e imidas completamente desamoniadas.

El análogo del amoniaco del ácido clorhídrico es el cloruro de amonio. Hay dos análogos del ácido nítrico. Para uno, sustituimos un ion amonio por el ion hidrógeno, para obtener el nitrato de amonio. Si sustituimos un grupo NH por cada átomo de oxígeno, obtenemos un compuesto inestable, el cual pierde amoniaco para formar el ácido hidrazoico, NH_3. Además de los análogos de los ácidos inorgánicos, tenemos también análogos de ácidos orgánicos.

Es frecuente que las sales cristalicen en disoluciones acuosas con un número definido de moléculas de agua como parte de su estructura. De la misma manera, las sales cristalizan en disoluciones de amoniaco con un número definido de moléculas de amoniaco como parte de su estructura; en la tabla 2 se muestran análogos del cloruro de calcio.

Las solubilidades de las sales en amoniaco líquido no son necesariamente semejantes a las encontradas en las disoluciones acuosas. Por eso, los cloratos, nitratos y nitritos son completamente solubles, pero todos los sulfatos son insolubles; el hidróxido de sodio es fácilmente soluble en disolución acuosa, pero la amida de sodio es sólo moderadamente soluble en amoniaco. No todos los halgenuros son solubles. En particular, los de los elementos alcalinotérreos, que son completamente solubles en agua, pero son virtualmente insolubles en amoniaco líquido. Por otra parte, el orden de la solubilidad en amoniaco de los halogenuros de plata es el inverso que en el caso del agua. En el agua, el más soluble es el fluoruro de plata; el menos soluble es el yoduro de plata. En amoniaco líquido, el más soluble es el yoduro de plata y el menos soluble es el fluoruro de plata.

Tomando en consideración las solubilidades diferentes en amoniaco líquido, encontramos que las reacciones en este medio son semejantes a las de aquéllos en el agua. Por ejemplo, si tratamos una disolución acuosa del cloruro de calcio con nitrato de plata, vemos que se forma un precipitado grumoso de cloruro de plata y la disolución restante contiene nitrato de calcio disuelto. Esta reacción se lleva a cabo en forma completa debido a la formación de un precipitado insoluble que conduce la reacción hacia la derecha. Suceden reacciones semejantes en amoniaco líquido y dos de éstas son las siguientes:

$$Ca(NO_3)_2 + 2AgI \xrightarrow{NH_3} \underline{CaI_{2\,s}} + 2AgNO_3$$

$$Ag(NO_3) + KNH_2 \xrightarrow{NH_3} \underline{AgNH_{2\,s}} + KNO_3$$

Estas reacciones se efectúan debido a la formación de un precipitado insoluble. La primera reacción es sorprendente; el yoduro de calcio es soluble en agua y el yoduro de plata es insoluble; consecuentemente, en un medio acuoso, obtenemos lo inverso de la primera de las reacciones anteriores. La segunda reacción está más directamente relacionada con la que observamos con el agua. Si tratamos una disolución acuosa de nitrato de plata con KOH, formamos un óxido de plata insoluble hidratado. Sucede una reacción semejante con muchos de los metales pesados debido a la insolubilidad de sus hidróxidos. En el amoniaco, también esta reacción es común con el ion amido desempeñando la función del ion oxhidrilo.

Se conocen las reacciones ácido-base en amoniaco líquido. Estas son indicadas a continuación:

$$KNH_2 + NH_4Cl \xrightarrow{NH_3} 2NH_3 + KCl$$

$$\underline{AgNH_2} + NH_4NO_3 \xrightarrow{NH_3} AgNO_3 + 2NH_3$$

En la primera ecuación, la base soluble y el ácido reaccionan para formar el disolvente y una sal soluble; en la segunda reacción, una base insoluble reacciona con un ácido soluble y se disuelve.

Cuando se tratan las disoluciones acuosas de sales de cinc con una base, se forma un precipitado insoluble que se disuelve en un exceso de base o ácido, debido respectivamente, a la formación de un ion complejo y a la neutralización. A este fenómeno se le denomina anfoterismo. Un comportamiento semejante se encuentra en el amoniaco líquido. Si tratamos la amida de cinc insoluble con un exceso de base sucede la reacción siguiente:

$$\underline{Zn(NH_2)_2} + 2KNH_2 \xrightarrow{NH_3} K_2Zn(NH_2)_4$$

Por otra parte, si tratamos la base insoluble con un exceso de ácido, ésta se disuelve de acuerdo con la ecuación

$$\underline{Zn(NH_2)_2} + 2NH_4NO_3 \xrightarrow{NH_3} Zn(NO_3)_2 + 4NH_3$$

Si se añade cloruro de aluminio a un vaso con agua, la disolución se vuelve turbia debido al cloruro de aluminio que se hidroliza para formar una suspensión de hidróxido de aluminio insoluble. Como una consecuencia de esta hidrólisis, la disolución se vuelve ácida. Sucede una reacción semejante cuando añadimos cloruro de aluminio a amoniaco líquido; esta reacción de *amonólisis* puede representarse por la ecuación

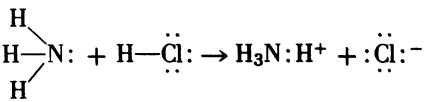
$$AlCl_3 + 6NH_3 \xrightleftharpoons{NH_3} Al(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$$

Las reacciones en amoniaco líquido generalmente son análogas a las del agua, pero tales analogías no deberían exagerarse. El hecho de que se efectúe una reacción específica no *garantiza* que la reacción análoga se lleve a cabo en amoniaco líquido. Además, los compuestos análogos pueden diferir enormemente en sus propiedades. Por ejemplo, los óxidos e hidróxidos formados en disolución acuosa son estables térmicamente o, en el peor caso, se descomponen lentamente a temperaturas elevadas. A modo de contraste, las amidas y las imidas formadas en disoluciones de amoniaco líquido son generalmente inestables térmicamente y frecuentemente, al ser calentadas, se descomponen con violencia.

ACIDOS Y BASES

En el estudio inicial de ácidos y bases, definimos un ácido como cualquier sustancia que en agua da iones hidrógeno y una base como cualquier sustancia que en agua da iones oxhidrilo. Esta definición adolece de específica. En la sección precedente, observamos que, aun en amoniaco líquido, se presentan reacciones ácido-base. En disolventes orgánicos se efectúan reacciones semejantes; por ejemplo, en benceno perfectamente seco no hay disociación, pero el cloruro de hidrógeno disuelto reacciona con el amoniaco disuelto para formar cloruro de amonio. En esta sección es nuestro propósito examinar críticamente el concepto de reacción ácido-base y hacerlo extensivo a reacciones similares en medios no acuosos.

Acidos de Brönsted. Considérese la reacción típica ácido-base siguiente:



$$\text{base}_1 + \text{ácido}_2 \rightarrow \text{ácido}_1 + \text{base}_2$$

De acuerdo con esto, el ácido, HCl, ha cedido un ion hidrógeno a la base, NH_3. En cualquier reacción de este tipo hay una constante de equilibrio finita, y, en la reacción inversa, el amonio cede un protón que gana el ion cloruro. Basándonos en esta reacción, definamos a un *ácido como una sustancia que cede iones hidrógeno, y a una base como una sustancia que acepta iones hidrógeno.* Esta es la definición de Brönsted para un ácido y para una base.

En nuestro estudio no especificamos si la reacción se efectuó en agua, en benceno, o en amoniaco líquido. En agua o en benceno, los reactivos son solutos. Sin embargo, en amoniaco líquido, solamente el HCl es un soluto; la formación del amonoácido NH_4Cl, implica la reacción del ácido HCl con el disolvente. Esto nos proporciona una visión más amplia con respecto a la función del disolvente en una reacción ácido-base.

En disolución acuosa, la reacción fundamental entre un ácido y una base siempre es la siguiente:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

Por lo tanto, para que una base reaccione con un ácido en disolución acuosa, la base debe primero reaccionar con agua para producir ion oxhidrilo, y el ácido debe reaccionar con el agua para producir el ion hidronio. Por eso el precursor de la neutralización es

$$\begin{array}{cccccc} NH_3 & + & H_2O & \rightleftarrows & NH_4^+ & + & OH^- \\ B_1 & & HB_2 & & HB_1 & & B_2 \end{array}$$

y

$$\begin{array}{cccccc} HCl & + & H_2O & \rightleftarrows & H_3O^+ & + & Cl^- \\ HB_1 & & B_2 & & HB_2 & & B_1 \end{array}$$

En la primera de estas reacciones, el agua actúa como un ácido en cuanto cede un ion hidrógeno a la base, amoniaco; en la segunda reacción, el agua actúa como una base en cuanto acepta un ion hidrógeno del HCl (B se usa como un símbolo general para una base). En este sentido, el agua es anfótera, puede funcionar tanto como un ácido, como lo hizo con respecto al amoniaco, o puede funcionar como una base, que fue como actuó con respecto al ácido clorhídrico.

El hecho de que el amoniaco sea una base débil, es decir, que la reacción, $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ no se efecúe muy extensamente, nos indica que el agua es un ácido más débil que el ion amonio o, equivalentemente, que el oxhidrilo es una base más fuerte que el amoniaco. En un aspecto semejante, el hecho de que el ácido clorhídrico sea un ácido fuerte nos indica que esto lo es más que el ion hidronio o, equivalentemente, que el agua es una base más fuerte que el ion cloruro.

De acuerdo con la definición de Brönsted para un ácido y para una base, siempre encontramos ácidos y bases en pares. El amoniaco es una base, B_1, y el ion amonio es un *ácido conjugado;* HB_1; el HCl es un ácido, y el ion cloruro es su *base conjugada.*

La acidez del HCl en el agua no solamente depende de la habilidad intrínseca del HCl para ceder su ion hidrógeno, sino que también depende de la habilidad intrínseca del agua para aceptar el ion hidrógeno; de este modo hemos trabajado en cada reacción de ácido-base con una repulsión del ácido y con una atracción de la base. Esta situación es semejante a la reacción de oxidación-reducción:

$$Ox_2 + Red_1 \rightarrow Red_2 + Ox_1$$

Apareando cada agente oxidante tenemos, si se desea, un agente reductor "conjugado". La facultad de una sustancia para actuar como un agente oxidante no solamente depende de la capacidad intrínseca de un agente oxidante para recibir electrones, sino también de la capacidad intrínseca del otro reactivo para ceder

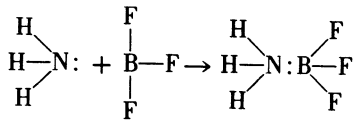
electrones. Al tratar con reactivos de oxidación-reducción, reconocemos que esta relación atracción-repulsión establece una serie de fuerzas electromotrices en las que en la parte superior se encuentra el agente reductor más fuerte, y el más débil en la inferior. Con dicha tabla disponible, podemos indicar si una reacción se efectuará como está escrita, siempre que se combinen productos o reactivos incluidos en la lista siguiente. Podemos hacer una cosa semejante para los ácidos; a continuación se da una serie parcial de éstas:

$$\begin{aligned}
HClO_4 &\rightarrow H^+ + ClO_4^- \\
H_2Ac^+ &\rightarrow H^+ + HAc \\
HCl &\rightarrow H^+ + Cl^- \\
H_3O^+ &\rightarrow H^+ + H_2O \\
HAc &\rightarrow H^+ + Ac^- \\
NH_4^+ &\rightarrow H^+ + NH_3 \\
H_2O &\rightarrow H^+ + OH^-
\end{aligned}$$

Estas series no se refieren a una disolución acuosa o a una en amoniaco líquido, sino a los componentes puros. De acuerdo con esto, diríamos que, si el ácido acético puro se mezcla con amoniaco, iones amonio, y iones acetato, el ácido acético produce protones y iones acetato, y el amoniaco se combina con los protones para producir iones amonio; por otra parte, si una disolución contiene ácido perclórico, ácido acético, ion acetato, y ion perclorato, el ácido perclórico se ioniza para producir iones hidrógeno, que se combinan primero con el ion acetato, para formar ácido acético y posteriormente para formar H_2Ac^+. En otras palabras, esta escala ácido-base es semejante a la tabla de potenciales de oxidación-reducción.

Nuestras series parciales de reacciones de ácido-base tienen algunas complicaciones interesantes. Tanto el $HClO_4$ como el HCl reaccionan casi completamente con el agua para formar ion hidronio; por otra parte, se combina relativamente poco ácido acético con el agua para formar ion hidronio. Si, en vez de combinar individualmente con agua a estos tres ácidos, los combinamos con amoniaco, encontramos que todos son igualmente fuertes, en cuanto a que reaccionan casi completamente con aquél para formar ion amonio, el cual desempeña la función de ion hidronio en una disolución de amoniaco. Por eso, en una disolución de amoniaco tenemos a estos tres ácidos reducidos al mismo nivel. En otras palabras, no obstante el hecho de que, intrínsecamente, estos ácidos difieren en su facilidad para ceder protón, el amoniaco es una base tan efectiva que hay sustancialmente un 100 por ciento de conversión al catión del disolvente, NH_4^+. Una cosa semejante sucede con el ácido perclórico y el ácido clorhídrico en agua. Debido a que ambos están por encima del H_3O^+, son considerados como ácidos fuertes. Por otra parte, si añadiéramos ácido perclórico a ácido acético puro y comparásemos su fuerza de acidez con la de una disolución semejante con ácido clorhídrico, encontraríamos que este disolvente nos haría posible diferenciar estos dos ácidos. El hidronio equivalente en ácido acético puro es H_2Ac^+. En esta disolución, el ácido perclórico $HClO_4$ sería un ácido fuerte, mientras que el HCl sería un ácido débil.

Acidos y bases de Lewis. Es posible generalizar aún más la definición de ácido y base. Consideremos otra vez la neutralización del NH_3 con HCl. Fundamentalmente, estamos intercambiando en enlace covalente del hidrógeno con cloro por un enlace covalente de hidrógeno con nitrógeno. Si consideramos que tanto el amoniaco como el ion cloruro son bases, el proceso de neutralización evidentemente incluye la formación de un enlace covalente entre el hidrógeno, pobre en electrones, y el amoniaco, rico en ellos. G. N. Lewis amplió la definición de ácidos y bases de tal manera que su definición incluye el concepto de reacciones ácidas de Bronsted, junto con un gran número de otras reacciones. En efecto, Lewis dijo que un ácido puede ser considerado como un átomo pobre en electrones; y que una base puede ser considerada como un átomo rico en electrones; la neutralización se efectúa cuando se combinan los dos con la formación de un enlace covalente. Una reacción de éstas, que *no implica transferencia de hidrógeno*, es



Aunque se ha comprobado que esta definición es de valor en la descripción de muchos tipos de reacciones en química orgánica, muchos se oponen a ella debido a su gran amplitud. En efecto, clasifica la formación de un enlace covalente como una reacción de ácido base e ignora el hecho de que los enlaces covalentes con protones deben ser fundamentalmente diferentes de las formadas con otros átomos, en donde el núcleo es protegido por electrones. No obstante, esto no le quita mérito a su importancia en cuanto a sistematizar reacciones en medios no acuosos.

GEOMETRIA ESTRUCTURAL

Hasta ahora, nuestro estudio acerca de la estructura de moléculas covalentes se ha limitado principalmente a aquéllas formadas por la segunda hilera de los elementos de la tabla periódica. La estructura de los compuestos de estos elementos es relativamente sencilla debido a que se apega estrictamente a la regla del octeto. Para los elementos del tercer período y para los elementos pesados, la situación es más compleja; la regla del octeto es infringida frecuentemente, debido a que están disponibles los orbitales *s*, *p* y *d* de la tercera capa y se pueden formar hasta nueve enlaces con el átomo dado.

La diversidad de estructuras complejas de los no-metales que se encuentran en los últimos periodos de la tabla periódica puede ser sistematizada de una manera racional. Consideremos que están implicados solamente pares de electrones y que éstos, sea que se enlacen o no, se distribuyen lo más lejos posible unos de otros con objeto de reducir las repulsiones culómbicas. Si consideramos solamente enlaces que impliquen dos o siete pares de electrones, éstos se disponen según se indica en

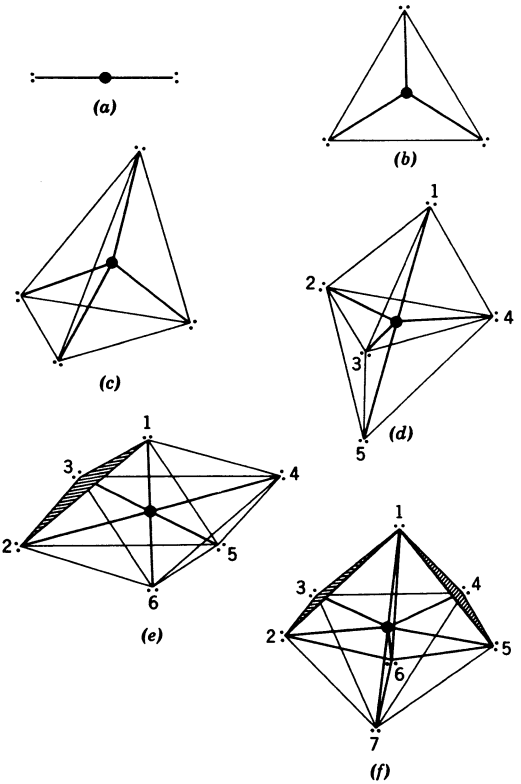
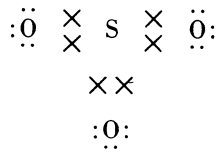


Fig. 2. Distribuciones geométricas ordinarias.

la fig. 2. Las distribuciones son las siguientes: *(a)* dos pares se encuentran en forma colineal con el átomo central; *(b)* tres pares se encuentran en los vértices de un triángulo equilátero con el átomo en el centro; *(c)* cuatro pares en las esquinas del tetraedro con el átomo en el centro; *(d)* cinco pares se encuentran en los vértices de una bipirámide triangular; *(e)* seis pares se encuentran en los vértices de un octaedro; y *(f)* siete pares se encuentran en los vértices de una bipirámide pentagonal. Con tales disposiciones, la simetría solamente es perfecta si todos los pares están enlazados a la misma clase de átomos. Se producen distorsiones en las simetrías indicadas siempre que algunos de los pares de electrones sean pares no compartidos o bien que estén enlazados a diferentes clases de átomos.

En la tabla 3, hemos indicado algunas estructuras típicas encontradas en los elementos de los grupos V, VI y VII. En los siguientes párrafos examinaremos las estructuras indicadas con objeto de explicar los principios involucrados.

El SO_3 es un ejemplo típico en que se presenta la estructura triangular. Podemos escribir la estructura del SO_3 representando a los electrones por puntos y cruces de la siguiente manera:



Por supuesto, pudiéramos haber indicado esto y también lograr la estructura del octeto para el azufre al mover dos electrones de los pares no compartidos del oxígeno a una posición entre el azufre y el oxígeno, pero esto no es necesario para nuestros propósitos. De la fig. 2, esperamos un arreglo triangular con el ángulo de enlace OSO observado de 120°. El SO_2 puede ser considerado como un SO_3 al que se quitó un átomo de oxígeno. Este deja tres pares de electrones alrededor del azufre; en consecuencia encontramos una configuración distorsionada para la molécula del SO_2 con el ángulo OSO de 120°.

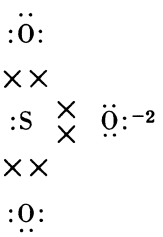
La configuración tetraédrica se encuentra en varios iones; algunos de éstos se muestran en la tabla 3. Las estructuras del $P_2O_7^{-4}$, del $S_2O_7^{-2}$ y del Cl_2O_7 consisten en tetraedros que comparten un vértice; los otros, en que se indica que tienen cuatro enlaces, también son tetraédricos. El algunos casos, por ejemplo, el $POCl_3$, encontramos que el tetraedro está distorsionado; el ángulo de enlace ClPCl observado es de 103°. Lo que se puede explicar asumiendo que, siendo doble el enlace PO, tiene una repulsión sobre enlaces vecinos mayor que la correspondiente a un enlace

TABLA 3. Estructuras de compuestos formados con los elementos de los grupos V, VI y VII

Estructura	Número de enlaces	Grupo V	Grupo VI	Grupo VII
Triangular	3		SO_3	
	2		SO_2	
Tetraédrica	4	PO_4^{-3} $P_2O_7^{-4}$ NH_4^+ $POCl_3$ $PO_2F_2^-$	SO_4^{-2} $S_2O_7^{-2}$	Cl_2O_7
	3	NH_3	SO_3^{-2}	
	2		H_2O F_2O $H_2O_2S_8$	
	1			HCl
Bipirámide triangular	5	PCl_5 PF_3Cl_2		
	4	SbF_4^-		
	3			ClF_3
Octaédrica	6	PCl_6^-	SF_6 S_2F_{10} $Te(OH)_6$	
	5	$SbCl_5^{-2}$	—	IF_5
	4			
Bipirámide pentagonal	7			IF_7
	6	$SbBr_6^{-3}$		

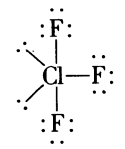
sencillo, y por lo tanto el ángulo de enlace O—P—Cl aumenta y el ángulo de enlace Cl—P—Cl disminuye, debido a las repulsiones añadidas.

El ion sulfito tiene la estructura siguiente:



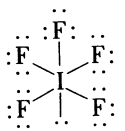
Este ion constituye un ejemplo de una molécula que tiene una distribución de pares de electrones casi tetraédrica, aunque uno de dichos pares no está enlazado. El ángulo de enlace O—S—O es de 114° de arco.

Las moléculas como el PCl_5 tienen una distribución simétrica del tipo bipirámide triangular; las moléculas como el PF_3Cl_2 tienen una distribución distorsionada de este tipo. La estructura del ClF_3 es:



Puede verse que esta molécula tiene dos pares de electrones no compartidos y tres pares enlazados. El arreglo que reduce al mínimo la repulsión es aquél en el cual los átomos de flúor están localizados en las posiciones 1, 3 y 5 de la fig. 2d; en consecuencia, esta molécula tiene una configuración en "T" poco común.

La estructura octaédrica se encuentra en iones complejos tales como el PCl_6^- y el ion piroantimoniato. El hexafluoruro de azufre y el decafluoruro de azufre son ejemplos muy interesantes. El primero de éstos es simplemente un octaedro; el segundo consiste en dos octaedros en que se comparte un vértice. Otro ejemplo de este tipo de configuración es el IF_5. Su estructura es



El átomo de yodo tiene seis pares de electrones; cinco de los cuales están compartidos con átomos de flúor y un par está sin compartir. Tal distribución conduce a la estructura en la que el par de electrones sin compartir está localizado en la posición 6 de la fig. 2*e*. Otra molécula en la cual se encuentra esta configuración es el $SbCl_5^{-2}$.

El IF_7 es un ejemplo de una estructura de bipirámide pentagonal. Una estructura más interesante es la del $SbBr_6^{-3}$: Este ion tiene siete pares de electrones que lo rodean, seis de los cuales están compartidos con el bromo. Esto conduce a una estructura en la cual una de las posiciones es ocupada por el par de electrones no compartidos como se indica en la fig. 2*f*. Si éste es el caso, el arreglo de los seis iones cloruro alrededor del antimonio que se encuentra en el centro corresponde a la configuración de un octaedro distorsionado. Investigaciones efectuadas sobre este compuesto sugieren que la configuración que se le atribuye es la correcta.

Mediante las reglas sencillas que hemos expuesto al principio de esta sección, se pueden correlacionar numerosos datos estructurales; sin embargo, debido a que nuestros procedimientos fueron basados en principios cualitativos, deberíamos considerar estas predicciones más como conjeturas disciplinadas que como consecuencias necesarias de los principios de la química estructural.

PROBLEMAS

★ **1.** Si el vapor de azufre consiste en anillos S_8 y si el S_λ puro y el S_μ tienen las estructuras de anillo y cadena que han sido sugeridas, ¿cuál de estas dos formas líquidas de azufre tendrá el mayor calor de evaporación? ¿Será esta respuesta concordante con el cambio en el punto de fusión con respecto al tiempo? Explicar la respuesta.

2. La densidad del hielo a la presión ordinaria es menor que la del agua. Dibujar un diagrama de fases para el agua entre 0 y 10 atm y -10 y 10° C. Considérese que la densidad relativa del hielo y del agua no cambia con la temperatura. Dibujar el diagrama de fases entre $-20°$ y 400° C y a 0 y a 250 atm. La presión crítica es de 220 atm a 375° C.

3. Conociendo los siguientes datos:

$$\text{S (rómbico)} \rightarrow \text{S (monoclínico)}$$
$$\Delta H^\circ = +66 \text{ cal} \qquad \Delta G^\circ = 18 \text{ cal}$$
$$S_8 \text{ (rómbico)} \rightarrow S_8(g)$$
$$\Delta S^\circ = 48.24 \text{ cal}/^\circ$$
$$\Delta G^\circ = 5\,700 \text{ cal}$$

Calcular la presión de vapor del azufre rómbico a 25° C. Utilizando los datos del problema 3, calcular la presión de vapor del azufre monoclínico a 25° C. Calcular la presión de vapor del azufre rómbico a 90° C.

★ **4.** El carbono existe en dos formas alotrópicas, que son el grafito y el diamante. La densidad del grafito es 2.26 g/cm³. La densidad del diamante es 3.51 g/cm³. Los datos termodinámicos disponibles para la reacción

$$\text{C (grafito)} \rightarrow \text{C (diamante)}$$

a 25° C y a 1 atm son los siguientes: $\Delta H^\circ = 450$ cal, $\Delta S^\circ = -0.81/^\circ$ mol. ¿Cuál de las formas será estable a la temperatura ambiente? Basándose en las suposiciones usuales: ¿Habrá una transición de una forma a la otra a cualquier temperatura a la presión de 1 atm? Si se desea inducir tal transición, ¿qué presión se necesitaría? Para simplificar el problema considerar que ΔE°, ΔS°, y las densidades no varían con la presión.

Resp. Se necesita una presión de 1.43×10^5 atm/cm² para producir esta transición.

5. Escribir las ecuaciones para las reacciones análogas a la neutralización y al anfoterismo cuando se usa el HF líquido como disolvente.

6. Escribir una tabla análoga a la tabla 2 para SO_2 líquido. Considerar que pueden existir todos los compuestos análogos.

7. Las constantes dieléctricas en el punto de ebullición para el H_2O pura, NH_3 puro y HF puro, son 48, 22 y ~60 respectivamente. Si se desea usar uno de estos disolventes para determinar pesos moleculares de sales considerando que se aplican las leyes de las disoluciones ideales de la depresión en el punto de congelación en disoluciones moderadamente concentradas, basándose en las constantes dieléctricas de los compuestos indicados, mencionar cuál será el compuesto más conveniente para usarse en esta determinación. *Resp.* El HF.

8. Identificar los ácidos y bases de Lewis en las ecuaciones siguientes:

$$SO_2 + O \rightarrow SO_3$$
$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$
$$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+$$
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_s$$
$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$
$$BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$$
$$NO_2^- + O \rightarrow NO_3^-$$

9. El H_2SO_4 en presencia de agua es un ácido fuerte y el $H(ClCH_2C(=O)-O)$ en presencia de agua es un ácido débil. Ambos ácidos en presencia de ácido acético son débiles. Pero en amoníaco líquido ambos compuestos son ácidos fuertes. Explicar estos hechos.

10. Al ácido acético en algunas ocasiones se le clasifica como un disolvente anfótero. Explicar el significado de esta frase.

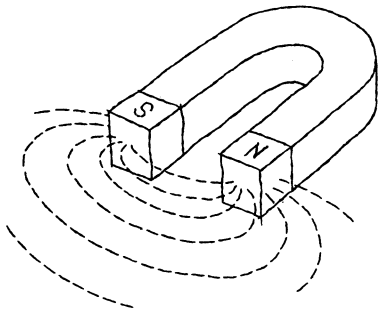
11. Indicar las estructuras probables y los ángulos de enlace de los compuestos siguientes:

(*a*) ClO_4^- (*b*) $TeCl_4$
(*c*) ClO_3^- (*d*) $IO_2F_2^-$
(*e*) ClO_2^- (*f*) IO_5^{-3}
(*g*) PCl_3 (*h*) $Sb(OH)_6^-$
(*i*) N_2H_4 (*j*) ICl_4^-
(*k*) $SOCl_2$

Resp. *(a)* Tetraédrica; *(g)* piramidal (tetraédrica con un vértice ocupado por un par de electrones no compartidos).

23

Los elementos de transición



NATURALEZA GENERAL

Los elementos de transición ocupan en la tabla periódica (tabla 1) los lugares que están entre el grupo II a la izquierda y el grupo III a la derecha. Químicamente estos elementos tienen mucho en común; las diferencias están determinadas por los electrones internos más que por los externos. Avanzando de izquierda a derecha en cada serie de la tabla periódica, los elementos de transición ocupan, en general, los lugares en que se llenan los orbitales de la penúltima capa, mientras que el número de electrones de valencia permanece en un valor constante de 2. En las series 4, 5 y 6 se van llenando los diez lugares de los orbitales *d*. Los elementos comprendidos entre el La y el Lu llenan los catorce lugares de los orbitales *f*, y estos elementos son generalmente clasificados como una subdivisión especial llamada de las *tierras raràs* o de los *lantánidos*, por el elemento que la inicia. Los elementos de la última serie de la tabla tienen niveles de energía que se sobreponen, así que los electrones van entrando de un modo más irregular entre los orbitales *d* y *f*. A esta serie se le da el nombre de *actínidos* con el elemento actinio a la cabeza.

TABLA 1. Los elementos de transición (encerrados en el cuadro)

Grupo→	I	II	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB[a]	IIB[a]	III	IV	V	VI	VII	VIII
serie 1	H																	He
↓ 2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**															

L	*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A	**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

[a] Los grupos IB y IIB se discuten en el capítulo 20.

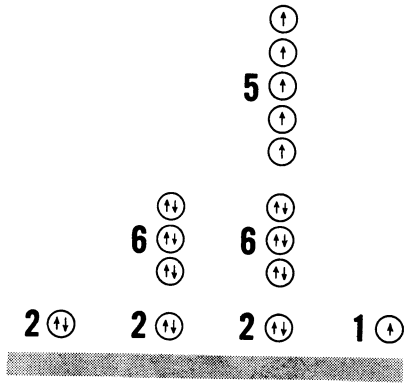


Fig. 1. Orbitales atómicos del cromo que muestran los electrones no apareados.

Desde el punto de vistá de la estructura electrónica puede verse la naturaleza del llenado de los elementos de transición en páginas al final de la obra. El orden del llenado depende de los niveles de energía de los orbitales, como se explica en el capítulo 3. Se obtendrán más detalles a medida que se estudien los elementos individualmente.

Todos estos elementos son metales sin excepción, y esta propiedad es debida a los electrones *s*, los cuales se mueven y conducen la electricidad. Sin embargo, hay la posibilidad de unirse por covalencia con los electrones *d* de átomos vecinos; y la mayor parte de estos elementos son metales *duros* debido a la covalencia.

Casi todos forman compuestos paramagnéticos, lo que indica que no todos los electrones están apareados. Como un ejemplo obsérvese el diagrama para el cromo en la fig. 1. Cuando se combinan con otros elementos, lo hacen con varios estados de oxidación, porque hay muchos arreglos electrónicos posibles que tienen más o menos la misma energía. Esto da como resultado que forman muchos compuestos coloridos; porque un fotón de luz de la región visible, que es relativamente bajo en energía, puede cambiar un electrón a otro nivel energético. Hay una fuerte tendencia a formar iones complejos, lo que explica gran parte de la química de sus disoluciones. En este capítulo se describirán varios de estos iones. Posteriormente, en el capítulo 25, se presentará la naturaleza general de los iones complejos, una vez que se logre mayor familiarización con la química de varios elementos químicos que se caracterizan por la fácil formación de complejos.

En la fig. 2 se representan gráficamente los puntos de fusión y de ebullición de los metales de transición. A medida que el número de electrones *d* aumenta, esperamos que aumente el de ligaduras covalentes entre los átomos hasta llegar a la familia del Cr-Mo-W en que cada uno de los orbitales *d* tiene sólo un electrón y la oportunidad de compartirlo por covalencia es máxima. Después de esta familia, algunos de los orbitales *d* tienen 2 electrones y no pueden compartirlos en una unión covalente. Por lo tanto, podemos esperar que aumenten los puntos de fusión y de ebullición hasta llegar al Cr, Mo y W, para luego volver a descender.

Al aumentar la carga nuclear se reduce el radio covalente; el cual disminuye considerablemente al ir desde la familia del Sc a la familia del Cr. Después de este punto, el radio permanece constante, como se representa en la fig. 3.

Los electrones 4*s* no se afectan sustancialmente con estos cambios en el número de electrones en los niveles *d*. Como se muestra en la fig. 4, los potenciales de ionización para eliminar el primero (I) y el segundo (II) electrón 4*s* cambian 10-30% del Sc-Y-La al Ni-Pd-Pt. Por otra parte, los potenciales de ionización de los elementos del tercer período se triplican del Na al Cl.

Consideremos ahora la química de algunas de estas diferentes familias de elementos de transición con más detalle. Estas familias serán consideradas como subgrupos y se designarán con el nombre del elemento con que principia la columna apropiada en la cuarta serie de la tabla 1. Los compuestos más importantes están en las tablas subsecuentes y ordenados por estados de oxidación.

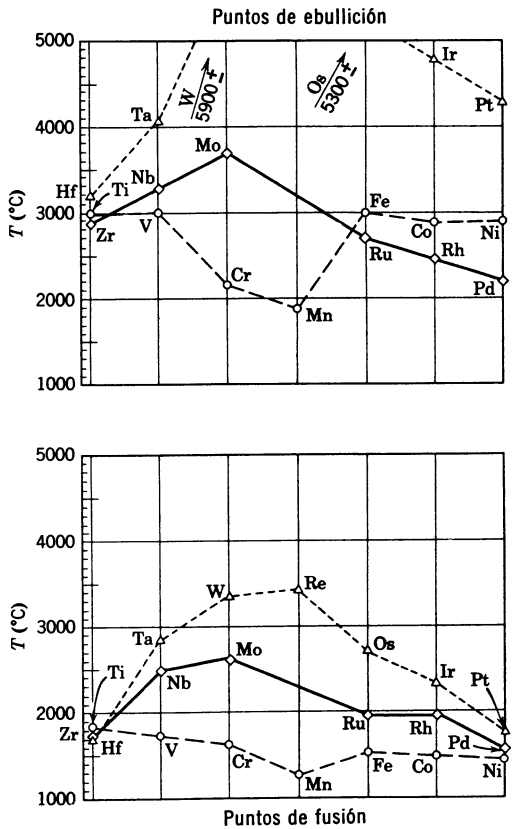


Fig. 2. Puntos de ebullición y fusión de los elementos de transición.

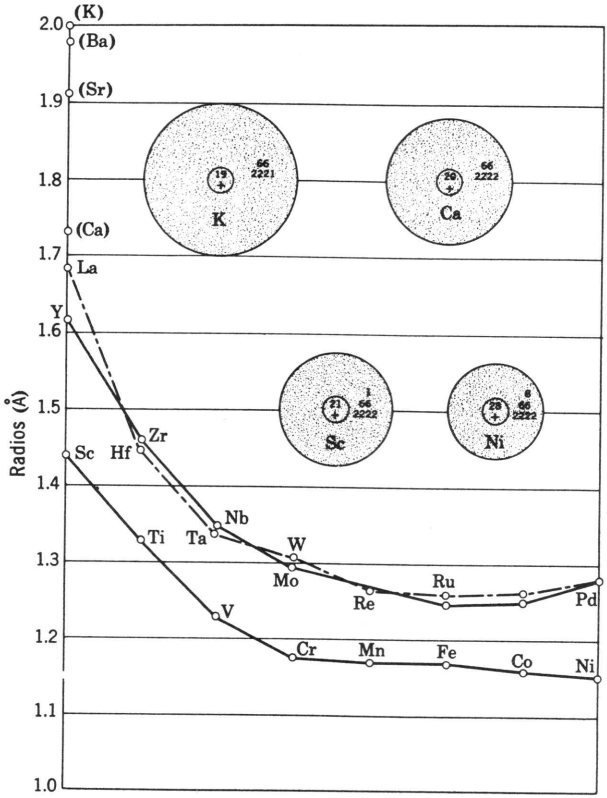


Fig. 3. Radios covalentes de los elementos de transición.

SUBGRUPO DEL ESCANDIO

Los diagramas de estructura electrónica para los tres primeros miembros del subgrupo del escandio vienen en las páginas de la tapa posterior. Como los elementos alcalinos y los elementos alcalinotérreos, estos átomos donan todos sus electrones externos para adquirir la estructura de gas noble en las capas de electrones internos y, por lo tanto, en sus compuestos se encuentran sólo en el estado de oxidación +3. Como tales compuestos no tienen electrones desapareados, no son paramagnéticos. Los metales son reactivos con potenciales de oxidación en la vecindad de 2 voltios. Sus compuestos muestran baja solubilidad en general; esto incluye fosfatos, hidróxidos y carbonatos. Los iones tienen tendencia a hidrolizarse, y las disoluciones son ligeramente ácidas. En muchos aspectos, su química es como la del aluminio. Los compuestos más importantes se muestran en la tabla 2.

El escandio se encuentra en los minerales *gadolinita* (como silicato) y *monazita* (como fosfato). El itrio también se encuentra en la gadolinita.

LOS LANTANIDOS

Los catorce elementos que siguen al lantano antiguamente fueron llamados tierras raras, hoy en día se les llama *lantánidos*. La fuente más rica de estos elementos es el mineral *monazita*. Los catorce elementos se parecen entre sí bastante, difiriendo en el grado de llenado de la subcapa 4*f*. Estando en solución, frecuentemente se les separa uno de otro por un proceso de intercambio iónico bastante largo. En esta serie, a medida que la carga del núcleo va aumentando, la atracción correspondiente de los electrones es mayor y el radio iónico disminuye; a este cambio se le llama contracción de los lantánidos. Estos elementos pueden ser preparados en forma pura por electrólisis de las sales fundidas. Se oxidan en el aire húmedo. A causa de que su cuarta capa contiene siete orbitales *f*, muchos de los electrones están frecuentemente desapareados, y los compuestos son paramagnéticos y coloridos. Todos muestran el estado de oxidación +3; se han observado otros estados: Ce^{+4}, Pr^{+4}, Tb^{+4}, Sm^{+2}, Eu^{+2} y Yb^{+2}.

Los óxidos se forman por la reacción de los metales (M) con oxígeno:

$$4M + 3O_2 \rightarrow 2M_2O_3$$

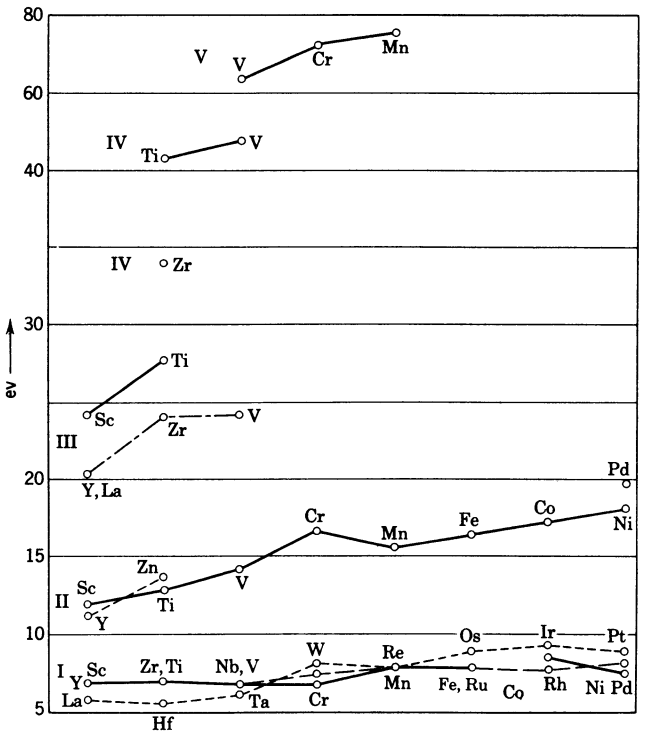


Fig. 4. Potenciales de ionización de los elementos de transición.

Los halogenuros se obtienen de manera similar:

$$2M + 3X_2 \rightarrow 2MX_3$$

donde X es un halógeno. El cerio es anormal, formando CeF_4 y CeO_2. Se observa el estado de oxidación +3 en los sulfuros (M_2S_3), los nitruros (MN), y los hidruros (MH_3); pero se ha encontrado que los carburos son MC_2. Los metales reaccionan con agua para dar $M(OH)_3$ y con H^+ dan generalmente M^{+3}.

TABLA 2. Estados de oxidación y compuestos

	Sc	Ti	V	Cr
+6				Cr^{+6}(0) CrO_4^{-2} $Cr_2O_7^{-2}$ CrO_3 CrO_2Cl_2 K_2CrO_4 $PbCrO_4$ $K_2Cr_2O_7$
+5			V^{+5}(0) V_2O_5 V_2S_5 VF_5 VOF_3 NH_4VO_3 HVO_3	
+4		Ti^{+4}(0) TiO^{+2} TiO_2 TiS_2 $TiO(OH)_2$ $TiO(SO_4)$ $TiCl_4$ TiC	V^{+4}(1) azul VCl_4 $VOCl_2$ VC $VOSO_4$	Cr^{+4}(2) CrO_2
+3	Sc^{+3}(0) Sc_2O_3 Sc_2S_3 ScH_3 $Sc(OH)_3$ $ScCl_3$, etc. ScN $Sc_2(CO_2)_3$	Ti^{+3}(1) púrpura Ti_2O_3 Ti_2S_3 $TiCl_3$ $TiBr_3$, etc. TiN TiP	V^{+3}(2) verde V_2O_3 V_2S_3 VCl_3 VOBr VN $KV(SO_4)_2$	Cr^{+3}(3) violeta Cr_2O_3 $Cr(OH)_3$ $CrCl_3$ CrN CrP CrAs $Cr(NO_3)_3$ $KCr(SO_4)_2$
+2		Ti^{+2}(2) negro TiO TiS $TiCl_2$ $TiBr_2$, etc.	V^{+2}(3) violeta VO VS VCl_2 VSO_4	Cr^{+2}(4) azul CrO CrS $Cr(OH)_2$ $CrCl_2$ $Cr(H_2O)_6^{+2}$

Nota: El número entre paréntesis, p. ej., Ti^{+3}(1), indica el número de electrones desapareados. El color del ion, se da en solución acuosa. No todos los iones dados en la tabla son estables en estas condiciones.

TABLA 2. Estados de oxidación y compuestos (continuación)

	Y	La	Zr	Hf	Nb	Ta	Mo	W
+8							MoS_4 $MoOF_6$	
+7								
+6							$Mo^{+6}(0)$ MoO_3 MoS_3 MoF_6 MoO_2Br_2 $MoOCl_4$	$W^{+6}(0)$ WO_3 WS_3 WF_6 WCl_6 WAs_2 H_2WO_4
+5					$Nb^{+5}(0)$ Nb_2O_5 NbF_5 $NbCl_5$ $NbOCl_3$	$Ta^{+5}(0)$ Ta_2O_5 TaF_5 $TaCl_5$	$Mo^{+5}(1)$ Mo_2O_5 $MoO(OH)_3$ $MoCl_5$ $MoOCl_3$	$W^{+5}(1)$ WCl_5
+4			$Zr^{+4}(0)$ ZrO_2 ZrOS ZrS_2 $ZrOCl_2$, etc. $ZrCl_4$ $Zr(SO_4)_2$	$Hf^{+4}(0)$ HfO_2 $HfOCl_2$ HfC	$Nb^{+4}(1)$ NbO_2	$Ta^{+4}(1)$ TaO_2 TaS_2 TaC	$Mo^{+4}(2)$ MoS_2 $MoCl_4$	$W^{+4}(2)$ WO_2 WS_2 WCl_4 WC
+3	$Y^{+3}(0)$ Y_2O_3 Y_2S_3 YH_3 $Y(OH)_3$ YCl_3, etc. YN	$La^{+3}(0)$ La_2O_3 LaH_3 $La(OH)_3$, etc. $LaCl_3$ LaN	$Zr^{+3}(1)$ $ZrCl_3$, etc. ZrN		$Nb^{+3}(2)$ Nb_2O_3 NbN	$Ta^{+3}(2)$ TaN	$Mo^{+3}(3)$ Mo_2O_3 $MoCl_3$	$W^{+3}(3)$
+2			$Zr^{+2}(2)$ $ZrCl_2$, etc.				$Mo^{+2}(4)$ $MoCl_2$	$W^{+2}(4)$ WCl_2 W_2C

LOS ACTINIDOS

En la serie de los elementos llamados actínidos, al pasar a la derecha, a partir del actinio, encontramos diferencias químicas considerablemente mayores que entre los lantánidos. Como todos estos elementos son radiactivos, ha sido más difícil estudiar su química y los detalles de asignar niveles energéticos a los electrones, y los estados de oxidación son, consecuentemente, más inciertos. En la tabla 3 se dan los compuestos más importantes y los estados de oxidación. Del Ra al U, la evidencia para los estados de oxidación indica que el comportamiento químico es más o menos lo que se puede esperar para los dos electrones 7*s* en el Ra, con los electro-

TABLA 2. Estados de oxidación y compuestos (continuación)

	Tc	Re	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
+8			$Ru^{+8}(0)$ RuO_4	$Os^{+8}(0)$ OsO_4 OsF_8				
+7	Tc^{+7}	$Re^{+7}(0)$ Re_2O_7 ReO_3Br Re_2S_7						
+6		$Re^{+6}(1)$ ReO_3 ReO_2F_2 $ReCl_6$ ReF_6 $ReOCl_4$	$Ru^{+6}(2)$	$Os^{+6}(2)$ OsF_6		IrF_6		PtO_3
+5		$Re^{+5}(2)$ $ReCl_5$	$Ru^{+5}(3)$ RuF_5					
+4		$Re^{+4}(3)$ ReO_2 ReS_2 $ReCl_4$	$Ru^{+4}(4)$ RuO_2 RuS_2 $RuCl_4$ RuSi	$Os^{+4}(4)$ OsO_2 OsS_2 $OsCl_4$	$Rh^{+4}(5)$ RhO_2	$Ir^{+4}(5)$ IrO_2 IrS_2 $IrCl_4$	$Pd^{+4}(4)$ PdO_2 PdS_2 PdSi	$Pt^{+4}(4)$ PtO_2 $PtCl_4$ PtS_2
+3		$Re^{+3}(4)$ Re_2O_3 $ReCl_3$	$Ru^{+3}(5)$ $Ru(OH)_3$ $RuCl_3$	$Os^{+3}(5)$ Os_2O_3 $OsCl_3$	$Rh^{+3}(4)$ Rh_2O_3 Rh_2S_3 $RhCl_3$	Ir^{+3} Ir_2O_3 Ir_2S_3 $IrCl_3$	$Pd^{+3}(3)$ PdF_3	$Pt^{+3}(3)$ $PtCl_3$
+2			$Ru^{+2}(4)$	$Os^{+2}(4)$ $OsCl_2$	$Rh^{+2}(3)$ RhO RhS	$Ir^{+2}(3)$ $IrCl_2$	$Pd^{+2}(2)$ PdO PdS $PdCl_2$ $PdBr_2$ $Pd(CN)_2$	$Pt^{+2}(2)$ PtO PtS $PtCl_2$

nes *d* participando a medida que se van agregando, aumentando su estado de oxidación máxima en cada paso. A partir del U hacia adelante, hay una gran variedad de estados de oxidación debido a los diferentes grados de participación de los electrones *d*; hay alguna evidencia de que los orbitales *f* de la quinta capa pueden también tomar parte. En un compuesto como el UF_6, las ligaduras son casi con seguridad preponderantemente covalentes, ya que este compuesto hierve alrededor de 56° C, una temperatura sorprendentemente baja en vista del alto peso atómico del uranio.

SUBGRUPO DEL TITANIO

Los tres miembros de esta familia son titanio (Ti), circonio (Zr) y hafnio (Hf). Los tres son metales y hierven por encima de 3 000°, lo que indica un grado considerable de covalencia entre los átomos en el estado elemental. Cuando forman compuestos, hay una variedad más grande de estados de oxidación que en el subgrupo del escandio, y con el titanio se han observado todos los estados de oxidación +2, +3 y +4 que se muestran en la tabla 2. Probablemente esto significa la donación de los dos electrones *s* en el estado más bajo de éstos, con la posibilidad adicional de donar o compartir uno o dos electrones *d*. El titanio se encuentra ampliamente distribuido en el mineral rutilio, TiO_2, y en gran número de minerales de hierro. De los elementos que forman la corteza terrestre, ocupa el décimo lugar en abundancia, siendo más común que el azufre, el carbono o el cloro. Forma cubiertas resistentes de óxidos y nitruros y por esta razón no se corroe. Este hecho, junto con el de su alto punto de fusión, lo hace un material valioso en la construcción de superficies resistentes al calor, razón por la cual se emplea en la construcción de motores de propulsión a chorro.

Como los electrones *d* restantes ocupan orbitales separados, están desapareados. Cuando esto sucede, los compuestos son paramagnéticos (con pocas excepciones); más aún, frecuentemente se tienen niveles de energía muy juntos, con el resultado de que un electrón puede ser excitado por un fotón de baja energía (~2 ev) de una longitud de onda correspondiente a la de la luz visible. Así, los compuestos que se forman con titanio en el estado de oxidación +2 ó +3 absorben luz de una longitud de onda específica y son coloridos. El ion titanoso (Ti^{+3}) da un color violeta a las soluciones y dona completamente el electrón *d* que queda, de modo que es un buen agente reductor. En disolución acuosa, el estado de oxidación +4 está por lo general en una forma hidrolizada llamada ion titanilo TiO^{+2}. Como ha perdido sus electrones *d*, es incoloro. Este ion se ha encontrado también en sales iónicas como sulfato de titanio, $TiOSO_4$. Otro ejemplo del estado de oxidación +4 es el tetracloruro de titanio, $TiCl_4$, que es un líquido a la temperatura ambiente y se vaporiza fácilmente; se combina con agua formando una "*pantalla* de humo" para la cual se ha sugerido la fórmula $TiCl_4(4H_2O)$. El tetracloruro de titanio se ha obtenido calentando TiO_2 con carbono y cloro.

El dióxido de titanio, TiO_2, es un polvo blanco que constituye un buen pigmento para pintura. En forma cristalina, tiene índice de refracción más alto que el diamante, pero sin la dureza de éste. Se puede formar espontáneamente por la reacción del hidróxido de titanio negro

$$2Ti(OH)_3 \rightleftarrows H_2(g) + 2H_2O + 2TiO_2(s)$$

El circonio (Zr) y el hafnio (Hf) son prácticamente elementos gemelos. Aunque las capas de electrones internos del hafnio contienen muchos más electrones que el circonio (ver la segunda columna de la tabla 3), la contracción de los lantánidos

TABLA 3. Compuestos y estados de oxidación de los actínidos

	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
	14 10 10 10 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2	14 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	14 10 10 10 2 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	14 2 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2	14 3 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2			
+6					U^{+6} UF_6 UO_3 UO_2Cl_2	Np^{+6}	Pu^{+6}	Am^{+6}
+5				Pa^{+5}	U^{+5}	Np^{+5}	Pu^{+5}	Am^{+5}
+4			ThO_2 ThOS ThS_2 $ThBr_4$ $Th(NO_3)_4$ $Th(CO_3)_2$		U^{+4} UO_2 US_2 UCl_4 U_3N_4	Np^{+4}	Pu^{+4}	Am^{+4}
+3		Ac_2O_3 Ac_2S_3 AcF_3 AcOF $AcCl_3$ AcI_3			U_2S_3 UH_3 UD_3 UCl_3	Np^{+3}	Pu^{+3}	Am^{+3}
+2	RaO $RaBr_2$ $RaCl_2$ $RaSO_4$ $RaCO_3$							

que se lleva a cabo en el período entre el circonio y el hafnio da por resultado que el radio atómico del hafnio sea casi idéntico al del circonio. Por esta razón, la química de estos dos elementos es similar. El hafnio puede reemplazar al circonio en los cristales y se encuentra en casi todos los minerales de circonio. El más común de estos es la badelita, ZrO_2, y el circón, $ZrSiO_4$, encontrados en las dunas de arena de Florida, en Brasil y Australia. Con estos elementos hay una gran tendencia a formar carburos, nitruros y silicuros a altas temperaturas y, consecuentemente, los elementos como metales son difíciles de preparar. Las reacciones químicas son más o menos como se podría esperar. Es posible obtener los tetrahalogenuros con flúor y cloro, y preparar los hidruros ZrH_2 y HfH_2. Se encuentran como sulfuros, ZrS_2 y HfS_2, y nitruros como Zr_3N_4 y ZrN, habiendo compuestos de hafnio similares. En una media celda, los metales reaccionan con agua de acuerdo con la ecuación

$$M + 2H_2O \rightleftarrows MO_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Para estas reacciones en celda, los potenciales de los tres miembros de este grupo son Ti, 0.95; Zr, 1.43; Hf, 1.57, en voltios.

El hafnio es interesante, ya que se hace *superconductor* a 0.35° K. La superconductividad fue descubierta por un físico holandés, H. Kammerlingh Onnes, y es un estado especial en el cual los electrones conductores pueden pasar a través del metal sin encontrar ninguna resistencia eléctrica. Aproximadamente, unos veinte de los elementos químicos metálicos poseen superconductividad, y un gran número de aleaciones también muestran este fenómeno. A medida que la temperatura baja, estas sustancias cambian repentinamente de conductividad eléctrica ordinaria a superconductividad. Entre los elementos, este cambio se lleva a cabo con temperatura más alta para el niobio 9° K que para el hafnio.

Recientemente se han utilizado elementos con amplificadores de superconductividad para reemplazar amplificadores de bulbos al vacío cuando se requiere gran sensibilidad. La ventaja de tener elementos amplificadores a estas temperaturas extremadamente bajas da por resultado la reducción de *ruidos* eléctricos originados por los movimientos térmicos de los átomos y de los electrones. A temperaturas más bajas corresponde menor ruido y el elemento se hace más sensible para apreciar cambios de energía muy pequeños. Aun con superconductores que trabajan a 14° K, es posible medir la energía impartida cuando una sola partícula α choca con el metal. Pasando a una temperatura 50 veces menor, como es el caso del hafnio, será posible en el futuro medir cambios de energía proporcionalmente más pequeños, que corresponden a los impactos de átomos aislados o a la acción química entre moléculas individuales. Así, tal propiedad especial de un elemento raro como el hafnio puede ser la clave para investigación en áreas nuevas de física y química.

Hay mucho interés en el titanio, el circonio, y sus compuestos, por sus puntos de fusión y de ebullición, que sugieren posibilidades para usarse donde se requieren altas temperaturas, como en los motores de los cohetes. Se han hecho tanto observaciones experimentales como cálculos teóricos para determinar las propiedades termodinámicas. En la fig. 5, se indican algunos resultados. Como era de esperar,

hay un paralelismo entre compuestos similares del Ti y el Zr; por lo general, estos últimos quedan debajo de los primeros y, por lo tanto, son más estables.

SUBGRUPO DEL VANADIO

Los tres elementos de este grupo son vanadio (V), niobio (Nb), y tántalo (Ta); todos tienen gran importancia comercial desde el punto de vista de sus propiedades físicas y químicas. Sus estructuras electrónicas se muestran en la tabla periódica que está en la tapa posterior. Parece que los electrones *d* producen un ion covalente en el estado metálico, ya que estos metales también presentan puntos de fusión extremadamente altos. Son menos abundantes en la naturaleza que los miembros de la familia del titanio, pero, con todo, se producen comercialmente en cantidades apreciables. El vanadio es un componente importante en muchos tipos de aceros, dando a las aleaciones propiedades muy ventajosas. El tántalo tiene alta ductilidad y puede ser convertido en filamentos como los usados en los bulbos de lámparas eléctricas y tubos electrónicos; se empleó con este propósito antes que el tungsteno. También es resistente a la corrosión y se emplea en la fabricación de recipientes para ácidos. El niobio se parece al tántalo, pero, además, tiene una propiedad notable, que es la de tener la más *alta temperatura* de superconductividad de todos los

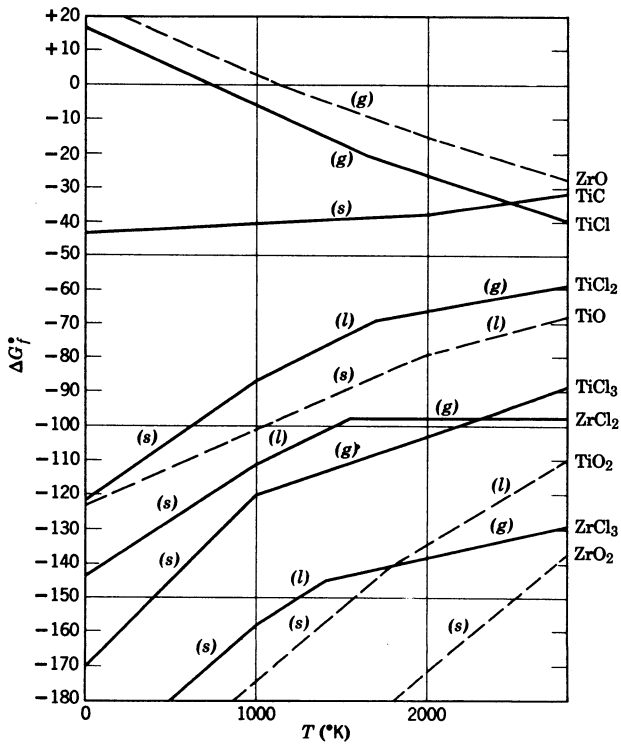


Fig. 5. Energías libres de formación para algunos de los compuestos del Ti y Zr (Ref. 1).

elementos, así como el hafnio tiene la más baja. El niobio se hace superconductor a 9.22° K y, por aleación con el nitrógeno, esta temperatura de transición puede ser elevada a 5° a 10°. Esto lleva la superconductividad a un intervalo que puede ser alcanzado con hidrógeno líquido. Se ha hecho uso de esta propiedad en un gran número de casos para determinar pequeñas cantidades de energía de partículas o de fotones.

El vanadio se encuentra en el mineral "vanadinita", $Pb_5(VO_4)_3Cl$. El niobio (anteriormente llamado columbio) se encuentra en la "columbita", $FeNb_2O_6$, y el tántalo se encuentra en la "tantalita", $FeTa_2O_6$. Como se muestra en la tabla 2, se observan los compuestos con estados de oxidación que varían desde +2 a +5, todos los iones libres son paramagnéticos excepto en el estado de oxidación +5. El pentóxido de vanadio es importante como catalizador donde el O_2 es el agente oxidante, como en el proceso para obtener SO_3 a partir del SO_2. Se prepara calentando vanadato de amonio, NH_4VO_3. Algunos de los iones característicos son: +2, V^{+2} (vanadoso, violeta); +3, V^{+3} (vanádico verde); +4, $V(OH)_2^{+2}$, azul; +5, $V(OH)_4^+$. El vanadio en el estado de oxidación +5 puede ser progresivamente reducido con los cambios correspondientes de color a medida que baja al estado +2. El vanadio forma un hidróxido, $V(OH)_3$, de color verde, y un oxicloruro, VOCl, en el mismo estado de oxidación. Forma sulfatos, VSO_4 y $V_2(SO_4)_3$, y un nitruro, VN, en el estado +3 como lo hacen el Nb y el Ta en los compuestos NbN y TaN.

El niobio forma compuestos en el estado +5 con el oxígeno y los haluros, como lo hace también el Ta; Nb también forma compuestos con +3, fácilmente oxidados en disolución. Así el $NbCl_3$ se oxida por el ácido nítrico, y cuando se calienta con dióxido de carbono, reacciona de acuerdo con la ecuación

$$NbCl_3 + CO_2 \rightleftarrows NbOCl_3 + CO$$

El niobio también se une fácilmente con el hidrógeno para formar NbH, que se inflama en el aire. También forma oxisulfuros tales como $Nb_2O_2S_3$ y $NbOS_3$. El tántalo se comporta en forma muy semejante al niobio en solución acuosa; el estado de oxidación +5 es el único estable.

FAMILIA DEL CROMO

Los miembros del subgrupo del cromo son cromo (Cr), molibdeno (Mo), y tungsteno (W); el último símbolo se deriva de su nombre anterior, *wolframio*. En el estado elemental, todos son metales de gran importancia industrial. Son duros, resistentes a la corrosión y, adicionados en pequeñas cantidades, dan propiedades ventajosas a los aceros. El cromado es muy conocido. El acero-molibdeno es común y el tungsteno se usa como filamento en las bombillas eléctricas. En las capas más externas *d* y *s*, estos elementos tienen seis electrones que pueden ser donados o compartidos con otros elementos al formar compuestos. Como se muestra en la tabla 2, se conocen los estados de oxidación desde +2 hasta +6. Los más importantes

son: en el cromo +2, +3 y +6; en el molibdeno +3, +4 y +6; en el tungsteno, +6. El cromo se obtiene de "cromita" ($FeCr_2O_4$). Los aceros con alto contenido en cromo se conocen comúnmente como inoxidables, que son altamente resistentes a la corrosión. El cromo toma su nombre de la raíz griega "chroma", que significa color, ya que muchos compuestos del cromo son intensamente coloridos. Viendo el diagrama de orbitales en la fig. 1, se nota que hay cinco orbitales para los electrones *d* en la tercera capa. Como hay cinco electrones, esto provee un electrón desapareado en cada orbital con la posibilidad de un gran número de niveles energéticos y combinaciones con otros átomos. En disoluciones moderadamente básicas, encontramos el ion cromito, CrO_2^-; en disoluciones fuertemente básicas, éste cambia a CrO_3^{-3}. El ion cromato CrO_4^{-2} también es estable en disolución básica. En disolución ácida tenemos el ion cromoso Cr^{+2}, el ion crómico Cr^{+3} y el ion dicromato $Cr_2O_7^{-2}$. El ion cromoso es azul y se obtiene por reducción del ion crómico o el ion dicromato; se oxida fácilmente con el aire aun disuelto en solución acuosa. Puede ser precipitado como hidróxido cromoso, que a su vez se oxida fácilmente con el aire a hidróxido crómico, $Cr(OH)_3$.

Las sales crómicas son predominantemente de color violeta; el nitrato crómico, $Cr(NO_3)_3$, y el perclorato crómico, $Cr(ClO_4)_3$, son algunos ejemplos. Se cree que el color se debe al ion crómico hidratado, $Cr(H_2)_6^{+3}$ Este es un ejemplo de la manera en que el ion crómico forma muchos complejos, con el átomo de cromo rodeado de seis átomos o moléculas en los vértices de un octaedro. Un ejemplo de esto es el CrF_6^{-3}; otros ejemplos son el $Cr(NH_3)_4Cl_2^+$ y el $Cr(H_2O)_5Cl^{+2}$. El estado +6 es representado por dos iones: el cromato, CrO_4^{-2}; y el dicromato, $Cr_2O_7^{-2}$. Los primeros son generalmente amarillos y los últimos anaranjados. En el estado de oxidación +6 el cromo es tan pequeño que el número de coordinación es 4 en lugar de 6. La ecuación para la conversión es

$$2CrO_4^{-2} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{-2} + H_2O$$

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, la principal especie en la solución ácida es el ion $Cr_2O_7^{-2}$.

El molibdeno se encuentra generalmente en el estado de oxidación +6, en el cual el compuesto más importante es el trióxido de molibdeno, MoO_3. En solución básica, éste forma un oxianión, MoO_4^{-2}. Este átomo forma puentes de oxígeno como lo hacen el silicio y el fósforo; se forman polianiones gigantes que están unidos por ligaduras Mo—O—Mo. El molibdeno también se encuentra en el estado +4 como en la molibdenita, MoS_2, que recuerda al grafito en su apariencia

El tungsteno se encuentra en el mineral "wolframita", $(FeMn)WO_4$, una mezcla de tungstatos, hierro y manganeso.

FAMILIA DEL MANGANESO

Como contraste con los grupos que hemos presentado anteriormente, sólo el primero de esta familia, el manganeso (Mn), es familiar. Los otros dos miembros son extremadamente raros; el tecnecio (Tc) es radiactivo y no se encuentra en estado natural; el renio (Re) es tan raro que su química no ha sido explorada suficientemente.

Como se muestra en la tabla 4, el manganeso se encuentra en forma de los óxidos MnO_2 y Mn_2O_3, tanto como Mn_3O_4. El manganeso es valioso en la producción de acero, porque se combina con el oxígeno y el azufre para formar compuestos que se separan del cuerpo principal del metal fundido y, por lo tanto, puede ser eliminado fácilmente. En este grupo de elementos hay 2 electrones *s* y los 5 electrones *d*, que pueden ser donados o compartidos con otros átomos. Por supuesto, los electrones *s* son fácilmente donados, pero encontramos, además del estado +2, los estados +3, +4, +6, +7 y sólo el estado +5 no se presenta. En el estado +7, es uno de los agentes oxidantes más fuertes, MnO_4^-. Este ion permanganato tiene un color violeta intenso que lo hace fácilmente reconocible; y su dramático cambio de color, cuando se reduce al ion incoloro Mn^{+2}, lo hace excelente indicador para valoraciones. La reacción de la media celda es:

$$Mn^{+2} + 4H_2O \rightleftarrows MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \qquad \mathcal{E}^\circ = -1.52 \text{ volts}$$

El ion manganato, MnO_4^{-2}; que representa el estado +6 tiene un color verde intenso. Es inestable en solución ácida y se desproporciona para dar MnO_2 y MnO_4^-. El MnO_2 es uno de los componentes de la pila seca ordinaria. El manganeso en el estado +3 y se encuentra en sólidos y iones complejos. El ion libre desprende oxígeno del agua y es consecuentemente un agente oxidante muy útil. Como el ion manganato, éste es inestable y tiende a pasar a Mn^{+2} y a MnO_2, pero esto se puede evitar formando complejos con el ion oxalato, $C_2O_4^{-2}$, tal como el $Mn(C_2O_4)_3^{-3}$, o con CN^-; formando $Mn(CN)_6^{-3}$. El estado +2 está representado por el ion manganoso Mn^{+2}, de color rosa. Se encuentra el sulfato manganoso, $MnSO_4$, y el cloruro manganoso, $MnCl_2$. El hidróxido manganoso, $Mn(OH)_2$, es una sustancia blanca que puede ser oxidada por el aire hasta $Mn(OH)_3$.

El tecnecio y el renio se parecen entre sí, como el circonio y el hafnio. Encontramos al perrenidato, $KReO_4$, similar al permanganato, $KMnO_4$. El renio forma un óxido estable en el estado +7 llamado septóxido de renio, con la fórmula Re_2O_7. En contraste, el compuesto Mn_2O_7 es violentamente explosivo.

TRIADAS

El elemento hierro desempeña un papel especial en la familia química. Primero, está como a la mitad de la primera serie larga de la tabla periódica; y en este lugar hay más parecido entre los elementos horizontalmente que verticalmente; los

TABLA 4. Estado de oxidación y compuestos

	Mn	Fe	Co	Ni
+7	$Mn^{+7}(0)$ $HMnO_4$ MnO_4^-			
+6	$Mn^{+6}(1)$ MnO_3 MnO_4^{-2}	$Fe^{+6}(2)$ FeO_4^{-2} K_2FeO_4		
+5				
+4	$Mn^{+4}(3)$ MnO_2 MnSi MnS_2 $MnO(OH)_2$		$Co^{+4}(5)$ CoS_2 CoSi	$Ni^{+4}(4)$ NiO_2
+3	$Mn^{+3}(4)$ violeta Mn_2O_3 $Mn(CN)_6^{-3}$ $MnCl_3$ MnO(OH) MnP MnAs	$Fe^{+3}(5)$ amarillo Fe_2O_3 Fe_2S_3 $Fe(OH)_3$ $FeCl_3$ FeP FeAs	$Co^{+3}(4)$ Co_2O_3 Co_2S_3 $CoCl_3$	$Ni^{+3}(3)$ Ni_2O_3 NiAs NiSb
+2	$Mn^{+2}(5)$ rosa MnO MnS $Mn(OH)_2$ $MnCl_2$ $Mn(CN)_6^{-4}$ $MnCO_3$ Mn_3P_2 Mn_3As_2	$Fe^{+2}(4)$ verde FeO FeS $Fe(OH)_2$ $FeCl_2$	$Co^{+2}(3)$ rosa CoO CoS $CoCl_2$ $CoCO_3$	$Ni^{+2}(2)$ verde NiO NiS $Ni(OH)_2$ $NiCl_2$ $NiCO_3$

grupos de los elementos son, por lo tanto, llamados tríadas en vez de familias. Así, es común tratar la química del hierro y sus dos vecinos, cobalto y níquel, hacia la derecha, como un grupo relacionado. La misma clase de relación existe para los elementos que caen exactamente debajo de estos tres en la otra larga serie de la tabla periódica; ahí encontramos la tríada del rutenio, rodio, paladio, y la tríada del osmio, iridio y platino. Examinaremos estos nueve elementos en seguida y los parecidos encontrados en cada tríada.

Estos elementos son todos metales duros y sumamente densos o pesados. El hierro, cobalto y níquel son químicamente moderadamente activos, pero los otros seis son casi inertes. El nivel *d*, en la tercera capa, está lleno a más de la mitad en la tríada del hierro; esto es cierto en el nivel *d* en la cuarta capa para la tríada del rutenio y en el nivel *d* en la quinta capa para la tríada del osmio. La regla de

Hund nos dice que los electrones se distribuirán como se muestra en la fig. 6 para el Fe^{+3}, con los orbitales *d* ocupados por un solo electrón hasta donde sea posible.

Es bastante común que en el estado elemental todos estos elementos utilizan algunos de sus electrones *d* para formar ligaduras covalentes, y esto se traduce en dureza del metal. En las tríadas del rutenio y del osmio, la ligadura hace al metal inactivo. Se han considerado como metales "nobles", porque su falta de reactividad sugiere la inactividad de los gases en la octava fila de la tabla periódica, donde la capa externa tiene el octeto y no hay reactividad química. El porqué la *inactividad* debe ser considerada como "noble" es difícil de explicar.

Por los electrones *d* desapareados, estos elementos forman iones coloridos. Los electrones *d* desapareados también causan el fenómeno de ferromagnetismo. A temperatura ambiente o menor, los electrones desapareados de los átomos de hierro, cobalto y níquel tienden a orientarse de modo que su campo magnético se combina y produce un campo magnético fuerte fuera del mismo metal; pero a una temperatura suficientemente alta, los átomos son sacados fuera por el calor y los electrones se orientan al azar, de modo que la mayor parte de los campos magnéticos se cancelan unos a otros y el magnetismo desaparece.

LA TRIADA DEL HIERRO

El símbolo del hierro, Fe, proviene de la palabra latina *ferrum*. Tiene un punto de fusión de 1 535° C, y su potencial de oxidación para formar el ion +2 es +0.44 voltios. Es el cuarto elemento en abundancia en la corteza terrestre. El hierro tiene la más baja energía nuclear de todos los elementos. Si se pudiera tener una varita mágica sobre el universo, de modo que los núcleos de todos los elementos cambiaran por fisión o fusión al estado de energía más bajo posible, resultaría un universo completamente de hierro. La parte central de la Tierra está probablemente compuesta por hierro, en estado líquido por sus condiciones de presión y temperatura. Así, además de ser el cuarto de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, el hierro es el más abundante, si se toma en cuenta la sustancia total en el planeta.

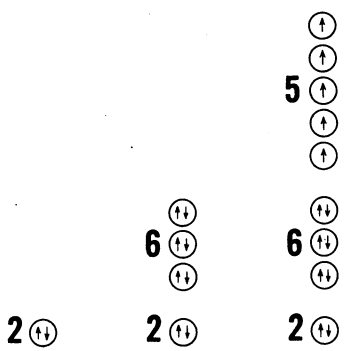


Fig. 6. Diagrama de orbitales para el Fe^{+3} que muestra los electrones desapareados.

Algunas de las fuentes más importantes de hierro son los minerales *hematita*, Fe_2O_3; *magnetita*, Fe_3O_4; *limonita*, Fe_2O_3 H_2O; y *siderita*, $FeCO_3$. El hierro también se ha encontrado abundantemente en forma de *piritas*, FeS_2, pero ésta no es una fuente útil del metal, porque el azufre es difícil de eliminar e indicios de él imparten propiedades indeseables al hierro. Hay una química muy desarrollada en la producción del hierro y acero que, además, es muy complicada. Los pasos principales generalmente empleados en la manufactura de hierro, a partir de sus minerales, comprenden el calentamiento de los mismos en una corriente de gas producida por la combinación de carbono y oxígeno. Parece razonable que el agente activo sea el CO, monóxido de carbono, y que éste reduzca paulatinamente el óxido de hierro del mineral, siendo el producto final hierro con pequeñas cantidades de impurezas. En este proceso se añade generalmente carbonato de calcio, debido a que el mineral contiene gran cantidad de sílice, y con el calor del horno, el carbonato se descompone para dar dióxido de carbono, y óxido de calcio, CaO, el cual se combina con la sílice para dar silicato de calcio, $CaSiO_3$. A la temperatura del horno éste es líquido, por lo que se puede separar fácilmente como escoria. Al hierro así producido directamente se le llama hierro colado. Por lo general, se purifica posteriormente por medio de calentamiento con carbono y se le agregan pequeñas cantidades de otros metales como Mn, Cr, V y Mo. Dependiendo de la composición de los metales, el tratamiento y el proceso que se apliquen, se obtienen variedades diferentes de acero.

La forma más estable del ion hierro es el estado +3, cuya estructura se muestra en la fig. 6. Obsérvese que hay 5 electrones en el nivel *d*; exactamente uno por orbital. Esto da una configuración estable a la capa externa. Este estado de oxidación del hierro se encuentra también en el óxido Fe_2O_3, y en muchos compuestos, tales como $FeCl_3$ y $Fe(OH)_3$; este último es una sustancia viscosa y gelatinosa de color café rojizo, que puede ser deshidratada para dar Fe_2O_3, amarillento rojizo. El hierro también es relativamente estable cuando el átomo pierde los dos electrones de la cuarta capa y deja la tercera capa con 2, 6, 6 como capa externa. Esto es el ion ferroso y presenta el estado de oxidación +2. Ambos tipos de iones en solución son claramente ácidos. Cuando se añade una base a una solución ferrosa se forma un precipitado verde claro de hidróxido ferroso. Este precipitado se torna café por la acción del aire, formando óxido de hierro hidratado, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$.

Estos iones muestran una gran tendencia a formar complejos. El ion SCN^- se combinará con el ion férrico para formar el complejo rojo $FeSCN^{+2}$. Se unen seis iones CN^- al Fe^{+2} para dar el ion ferrocianuro, $Fe(CN)_6^{-4}$; también se pueden unir seis iones cianuro al ion Fe^{+3} para dar el ion ferricianuro $Fe(CN)_6^{-3}$. Los seis grupos CN^- se disponen en el espacio en forma octaédrica agrupándose alrededor del átomo de hierro central. Se encuentra coordinación triple, es decir, $Fe(C_2O_4)_3^{-3}$, al combinar el Fe^{+3} con el ion oxalato $C_2O_4^{-2}$. El ion oxalato, $-OOCCOO^-$, es un ion en forma de U que puede formar un puente entre los dos vértices del octaedro que rodea al Fe de tal manera que se necesitan solamente tres de estos puentes para cubrir los seis vértices. Los iones oxalato tienen tal tendencia

a combinarse con el hierro en este complejo que las soluciones de ácido oxálico son muy útiles para quitar la herrumbre.

Muchos de estos iones complejos de hierro son coloridos. Las sales de potasio del ferrocianuro son amarillas; las del ferricianuro rojas. Si el ion férrico se añade a una solución de ferrocianuro de potasio precipita un pigmento azul (azul de Prusia). Si se añade ion ferroso al ferricianuro de potasio, precipita un pigmento azul diferente (azul de Turnbull). Ambos pigmentos, a pesar de ser diferentes, tienen aproximadamente la misma composición, $KFeFe(CN)_6 \cdot H_2O$. Si en lugar de combinar iones de hierro en diferente estado de oxidación, combinamos dos iones con el mismo estado de oxidación, el producto resultante es menos colorido. El ion ferroso y el ion ferrocianuro forman un precipitado blanco; el ion férrico con el ion ferricianuro da una solución café verdosa.

El hierro metálico muestra una tendencia a herrumbrarse. El agua de lluvia siempre contiene pequeñas cantidades de CO_2, y en áreas industriales también puede contener indicios de otras sustancias que la hacen algo ácida. Bajo estas condiciones, el hierro húmedo se herrumbra fácilmente combinándose con el oxígeno del aire para formar óxido férrico, el cual no tiene la resistencia estructural del hierro metálico. Una vez comenzado el proceso de formación de la herrumbre, éste es de naturaleza autocatalítica y prosigue rápidamente. Por esta razón es conveniente usar capas protectoras que prevengan el comienzo de la formación de herrumbre.

Cobalto. El cobalto es mucho menos abundante que el hierro, aunque no se le puede considerar como un elemento escaso, constituyendo el 0.002% de la corteza terrestre. Su nombre parece provenir del vocablo alemán *kobold*, que significa *diablo*, y probablemente está asociado con la dificultad encontrada para fundir minerales que contengan Ni y Co. Se encuentra combinado con los elementos como azufre y arsénico, y el carácter venenoso de los vapores hace complicada su purificación. El cobalto tiene un punto de fusión de 1 490° C, y su potencial de oxidación para la formación del ion con estado de oxidación +2 es +0.28 voltios. Se disuelve lentamente en medio ácido liberando hidrógeno; no se disuelve en ácido nítrico debido a la formación de una capa protectora. En contraste con el ion ferroso, el ion cobaltoso es muy estable. Las disoluciones cobaltosas son, por lo general, de color rosa y, desde luego, éste es el color de todos los cristales que tienen el ion hidratado, $Co(H_2O)_6^{+2}$. En disoluciones básicas precipita el hidróxido que tiene un color azul oscuro y es insoluble; éste puede ser deshidratado dando el óxido cobaltoso, CoO, de color amarillo verdoso. Este, al calentarse, se oxida con el aire para dar Co_3O_4, similar en estructura al Fe_3O_4.

El potencial para el cambio de ion cobaltoso a ion cobáltico es −1.84 voltios. Este es lo suficientemente fuerte para oxidar al agua con la consiguiente formación de oxígeno. No hay muchos ejemplos de iones cobálticos; se han formado el CoF_3 y el $Co_2(SO_4)_3\ 18H_2O$, pero se descomponen en disoluciones acuosas para dar iones cobaltosos. Cuando el ion cobáltico forma complejos, con frecuencia se estabiliza; de hecho, los forma con iones que contienen nitrógeno, v.gr., $Co(NH_3)_6^{+3}$, que es más estable que el complejo cobaltoso.

Níquel. El níquel, como el cobalto, es difícil de extraer en estado puro de su fuente mineral. El nombre proviene de la palabra sueca, *kopparnickel*, que significa *cobre falso*. Se encuentra en forma de sulfuro mezclado con sulfuros de hierro, o como un silicato mezclado con magnesio. Se purifica normalmente por electrólisis, pero hay un método asequible poco usado que emplea un compuesto volátil llamado carbonilo de níquel, $Ni(CO)_4$, que el níquel forma con el monóxido de carbono a la temperatura ambiente. Cuando el vapor de esta sustancia se calienta a 200° C, se descompone en níquel y monóxido de carbono. El níquel tiene un punto de fusión de 1 450° C, y su potencial de oxidación para formar el ion en el estado de oxidación +2 es +0.25 voltios. De los tres miembros de esta tríada del hierro, el níquel es el que se oxida con más dificultad; por esta razón, el hierro niquelado produce resistencia a la corrosión. También aumenta la fuerza del hierro cuando está presente en pequeña cantidad. Una gran cantidad de níquel es también usado en monedas. Prácticamente en todos los compuestos de níquel, sus átomos han perdido los dos electrones *s* del cuarto nivel y están en el estado de oxidación +2. El óxido en este estado es el NiO, óxido niqueloso, que es de color negro.

Los iones complejos niquelosos son muy estables en el aire con respecto a la oxidación, pueden ser tanto planar-cuadrados como octahédricos: $Ni(NH_3)_4^{+2}$ y $Ni(NH_3)_6^{+2}$; y se han encontrado otros iones con coordinación tetrahédrica: $Ni(CO)_4$. Las soluciones del ion niqueloso son usualmente verde pálidas, pero en presencia de agentes capaces de formar complejos, el color cambia; por ejemplo, en presencia de NH_3 las soluciones niquelosas son azules. El óxido niqueloso se combina con oxígeno para dar una sustancia con la estructura de la sal de roca que tiene un porcentaje de oxígeno más alto que el indicado por la fórmula NiO, se cree que éste es el resulatdo de la solución de un complejo sólido en el cual algunos de los iones de níquel están presentes como iones niquélicos y algunos iones niquelosos han desaparecido de sus posiciones en el cristal.

LA TRIADA DEL PALADIO

La triada del paladio está formada por los tres elementos rutenio (Ru), rodio (Rh), y paladio (Pd). En contraste con la primera triada, que lleva el nombre del primer miembro, las otras dos triadas se nombran con el nombre de los últimos miembros, paladio y platino, porque éstos son mucho más importantes que los demás miembros de sus respectivos grupos. De hecho, como los elementos de la triada del paladio se parecen mucho al platino, esta triada se llama algunas veces la triada del platino ligero. Las estructuras electrónicas de las dos triadas se muestran en las páginas de la tapa posterior. Obsérvese que las capas externas de la triada del paladio no tienen llenos totalmente a los orbitales de los electrones *s*. En el estado metálico, sin embargo, estos elementos se comportan en forma tan semejante a la triada del platino que todas las razones hacen suponer que las estructuras electrónicas deben ser esencialmente idénticas. En otras palabras, como

TABLA 5. Propiedades físicas de la triada del paladio

	Ru	Rh	Pd
Punto de fusión	2450°	1970°	1550°C
Punto de ebullición sup.	2700°	2500°	2200°C
Potencial de ionización, ev.	7.5	7.7	8.3
Potencial de oxidación a M^{+2}, voltios	−0.5	−0.6	−1.2

en la triada del hierro, los electrones *s* están libres para producir propiedades metálicas y parte de los otros electrones participan en ligaduras covalentes con los átomos vecinos, lo que hace que estos metales sean duros. La covalencia se traduce en los puntos de fusión elevados característicos de este grupo, como se muestra en la tabla 5.

Por la similitud de propiedades, dichos elementos se encuentran frecuentemente combinados en la naturaleza. Las características más sorprendentes son los valores negativos de los potenciales de oxidación, en contraste con los valores positivos para la triada del hierro. Esto significa que la tendencia a oxidarse es mucho menor, y como resultado, encontramos que estos elementos se encuentran en la naturaleza en estado libre.

Rutenio. El rutenio se encuentra en la naturaleza como aleación con osmio e iridio. Se separa de estos elementos por oxidación de la mezcla en condiciones básicas, calentando KNO_3 y KOH, con lo que se forma K_2RuO_4, rutenato de potasio. Por ebullición, el tetróxido de osmio (OsO_4) se destila; haciendo esta solución básica otra vez, es posible destilar el peróxido de rutenio, RuO_4. Esta separación muestra cómo los óxidos de estos elementos difieren de los de las triadas anteriores. Así, el FeO tiene un punto de fusión de 1 420°C, y un punto de ebullición tan alto, que es casi seguro que se descomponga antes de hervir. Esto es debido a las uniones iónicas en el cristal del óxido, que no está formado de moléculas, sino que tiene la estructura como el NaCl. Lo mismo es cierto para los óxidos más elevados del hierro, Fe_2O_3, que funde a 1 565°C. Por contraste, el tetróxido de rutenio se parece más a los óxidos de los elementos de la derecha de la tabla periódica, que son moléculas verdaderas. Desde luego, es mucho más pesado que el dióxido de azufre, SO_2, que es gas a la temperatura ambiente; por lo tanto, el tetróxido de rutenio funde a 25°C; pero tiene una presión de vapor suficientemente alta que le permite eliminarse por ebullición como gas y, por lo tanto, separarse de la disolución. En el compuesto volátil, RuO_4, está en el estado de oxidación +8. El estado de oxidación +5 se ilustra con el RuF_5; el estado de oxidación +4 se encuentra en el RuS_2 y RuSi; el estado de oxidación +3 se halla en el $RuCl_3$.

Rodio. El rodio se encuentra generalmente con el platino. Su nombre proviene de la palabra griega que significa rosa, apropiado por el color rosa de algunas de sus sales tales como el $KRh(SO_4)_2$. La precipitación de esta sal es la base de uno

de los métodos para obtener rodio. En esta sal, el estado de oxidación es +3, un estado también encontrado en el Rh_2S_3, $RhCl_3$ y en la sal compleja K_3RhCl_6. El Rh se encuentra también en el estado de oxidación +2 en compuestos como el RhS y RhO. Cuando se agregan pequeñas cantidades al platino, forma una aleación que se usa en termopares y recipientes metálicos diseñados para soportar calores intensos.

Paladio. El paladio tiene el punto de fusión más bajo de cualquiera de los elementos de estas dos triadas y es también el más reactivo. Se disuelve en ácido nítrico concentrado. Su nombre proviene del griego y se refiere a una estatua de la diosa Atenea, que también era llamada Palas. Ese nombre se le dio a uno de los planetoides, casi al mismo tiempo que se descubrió el elemento, y por este motivo tan indirecto se le dio a éste ese nombre. El paladio forma un cianuro insoluble, $Pd(CN)_2$; en el estado de oxidación +2 que puede ser precipitado y, por calentamiento vigoroso se descompone para dar el metal.

El paladio tiene la sorprendente propiedad de absorber grandes cantidades de hidrógeno. Esto es similar a como lo hacen con el hidrógeno y nitrógeno algunos de los metales de transición más ligeros, dando sustancias que propiamente podrían ser llamadas aleaciones gaseosas; se les asigna frecuentemente fórmulas como NbN y TaN, aun cuando las aleaciones pueden tener una composición relativa muy diferente a la indicada por la fórmula. En el caso del paladio, el volumen del hidrógeno gaseoso (STP) absorbido es unas mil veces el volumen del cristal del paladio solo. El hidrógeno entra en el cristal y se mantiene ahí como hidrógeno atómico por un arreglo electrónico que comprende una ligadura entre el protón y los electrones metálicos móviles.

La mayoría de los compuestos bien reconocidos del paladio están en el estado de oxidación +2, como, por ejemplo, $PdBr_2$, $PdCl_2$, PdF_2, PdO y PdS. Otros compuestos se encuentran en el estado de oxidación +1 como el Pd_2S; y en el estado de oxidación +4, como el PdSi y el PdO_2.

LA TRIADA DEL PLATINO

Los miembros de la triada del platino son osmio (Os), iridio (Ir), y platino (Pt). Estos elementos son todos metales con densidades y puntos de fusión excepcionalmente altos. Son extremadamente poco reactivos. Comparados con el hierro, cobalto y níquel, tienen una estructura más estable, probablemente debido a un enlace más covalente en la red tridimensional.

Osmio. El osmio se encuentra en la naturaleza asociado con el rutenio y el iridio. En el estado de oxidación +8 forma el compuesto volátil covalente OsO_4, y en el proceso usual de purificación se hace uso de este hecho. Este compuesto puede ser fácilmente reducido como se muestra en la reacción

$$Os + 4H_2O \rightleftarrows OsO_4 + 8H^+ + 8e^- - 0.85 \text{ voltios}$$

TABLA 6. Propiedades físicas de la triada del platino

	Os	Ir	Pt
Punto de fusión	2700°	2450°	1774°C
Punto de ebullición sup.	5300°	4800°	4100°C
Potencial de ionización, ev.	8.7	9.2	9.0
Potencial de oxidación a M^{+2}, voltios	−0.9	−1	−1.2

El metal es tan inerte, que no se ataca ni con una mezcla de ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico. Los compuestos que representan los estados de oxidación son: +8, OsO_4 y OsS_4; +6, OsF_6; +4, $OsCl_4$, OsF_4, OsO_2, OsS_2; +3, Os_2O_3; +2, OsO, $OsSO_3$.

Iridio. Este elemento es obtenido de una mezcla de rutenio y osmio; queda después de separar los últimos elementos como óxidos volátiles. Al igual que el paladio, puede ser preparado por descomposición de su cianuro; el iridio, en su forma metálica, puede ser preparado por descomposición del compuesto $(NH_4)_2IrCl_6$. Endurece el platino cuando se combina con éste en pequeñas cantidades. Algunos de los compuestos típicos son: +6, IrF_6; +4, $IrBr_4$, $IrCl_4$, IrI_4, IrO_2, IrS_2; +3, IrI_3, $IrCl_3$ Ir_2S_3.

Platino. De los seis elementos en estas dos triadas, el platino es el más útil, porque puede ser usado para hacer recipientes que resisten altas temperaturas y son muy poco reactivos con casi todas las sustancias. Se encuentra en depósitos de relativa concentración de modo que su precio no es prohibitivo desde el punto de vista comercial. Puede ser disuelto en mezclas de ácidos clorhídrico y nítrico concentrados y luego precipita como $(NH_4)_2PtCl_6$; y por calentamiento este compuesto se descompone para dar el platino metálico. El platino también se disuelve en álcali fundido y forma aleaciones con algunas sustancias metálicas como el plomo y el antimonio, y con metaloides como el arsénico y el silicio y aun con el fósforo. Por su importancia industrial y científica, han sido estudiados un número más o menos extenso de compuestos del platino. Algunos ejemplos son: +2, $PtCl_2$, PtI_2, PtO, PtS; +3, $PtCl_3$, Pt_2S_3; +4, PtO_2, PtS_2; +6, PtO_3.

Uno de los usos más importantes del platino es el de catalizador. Se emplea con este fin en la oxidación del amoniaco a ácido nítrico y en el proceso "*platforming*" para hacer gasolina del petróleo.

El platino tiene una gran tendencia a formar compuestos complejos, y algunos de éstos son importantes en muchas operaciones químicas. Algunos ejemplos son: $Pt(NH_3)_4Cl_2$ H_2O; $Pt(NH_3)_4PtCl_4$; $Pt(NH_3)_2Cl_4$.

PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Los valores de energía libre de formación, a partir de los elementos a 25°C (ΔG_f°) para un número de compuestos de los elementos de transición, aparecen en la fig. 7. En los carburos y nitruros, hay muy poca diferencia entre la energía libre del compuesto y la energía libre de los átomos con que se combina en sus estados elementales separadamente; a pesar de que la estabilidad del compuesto con respecto a los elementos es algo más grande del lado izquierdo del diagrama, como se muestra por los valores ΔG_f°, más negativos, la misma tendencia puede ser observada en toda la tabla, casi sin excepción. En los compuestos que se muestran, estos elementos de transición están combinados con los no-metálicos que se sitúan a la derecha de la tabla periódica. Por lo tanto, es de esperarse que los valores más negativos de energía libre los tengan las combinaciones de un elemento de transición a la izquierda de la tabla con menor electronegatividad con un elemento más electronegativo de la derecha de la tabla con mayor electronegatividad.

Al pasar de la derecha a la izquierda, en la tabla periódica para compuestos similares de otros elementos, se observa la misma tendencia, con la pendiente de la línea aumentando hacia el fondo del diagrama. Los sulfuros caen más rápidamente que los carburos y nitruros y los cloruros más rápidamente que los sulfuros. La caída en ΔG_f° al pasar del $CrCl_2$ a $MnCl_2$, es explicable. El diagrama muestra el parecido entre los compuestos de una triada como el Fe, Co y Ni apareciendo muchas más diferencias al pasar a sus elementos vecinos como Mn, Cr, V y Ti. Las

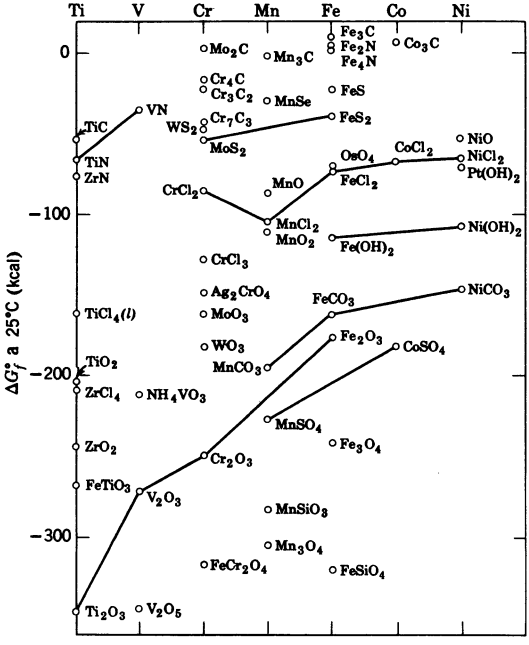


Fig. 7. ΔG_f° para compuestos de los elementos de transición (Ref. 2).

series M_2O_3 muestran la caída en ΔG_f° desde M = Fe a M = Ti. En todos estos cambios parece bastante claro que las variaciones en ΔG_f° se deben en gran parte a variaciones en ΔH_f° y que el factor entropia desempeña un papel de poca importancia. Las variaciones en ΔH_f° son debidas, en gran parte, a los cambios en el carácter de la ligadura y su dependencia de la electronegatividad. Teniendo presente que a 25°C se requiere un cambio en ΔG_f° de 1.4-kcal para producir una modificación en la constante de equilibrio de un factor de 10, se puede ver la mutación profunda en la química proveniente de estos cambios en electronegatividad.

PROBLEMAS

1. Si el Fe_2N y Fe puros se encuentran en un frasco cerrado, ¿cuál será la presión de N_2 sobre la mezcla a 25°C? *Resp.* $\sim 10^4$ atm.

2. ¿Cuál será la presión de N_2 sobre la mezcla de TiN y Ti a 25°C?

*** 3.** Un mol de Fe puro y un mol de Ti puro están presentes en un frasco cerrado y el N_2 gas se equilibra con los dos sólidos. Hágase una gráfica del logaritmo de la presión contra n, el número de moles de gas admitido tomando el volumen del frasco, como 100 litros, la temperatura 25°C, y considerando el volumen ocupado por el Fe y Ti como despreciable. Indicar los puntos donde se forman TiN, Fe_2N y Fe_4N.

4. Calcular la constante de equilibrio a 25°C para la reacción

$$3Fe_2O_3 \rightleftarrows 2Fe_3O_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \textit{Resp.}\ 3.4 \times 10^{-35}.$$

5. ¿Qué pasa cuando 1 mol de Fe y 1 mol de $CoCl_2$ interaccionan y llegan al equilibrio a 25°C?

***6.** Hágase una gráfica del logaritmo de la presión del Cl_2 sobre $TiCl_2$ para un intervalo de 500° a 1 500°K, usando $1/T$ como segunda coordenada.

7. Estímese el valor de ΔH_f° para la reacción en el problema 6.

8. Compárense los valores de ΔS_f° para el TiCl, $TiCl_2$, $TiCl_3$, $ZrCl_2$ y $ZrCl_3$ cuando esta serie de compuestos está a 1 000°K, a 2 000° y a 3 000°K.

9. Calcular el calor de fusión y el calor de vaporización para el $ZrCl_3$ de las gráficas en la fig. 5. Dar la desviación de la regla de Trouton para este compuesto.

10. Calcular la constante de equilibrio para la siguiente reacción a 2 000°K:

$$ZrCl_2 + \tfrac{1}{2}Cl_2 \rightleftarrows ZrCl_3$$

11. Supóngase que un mineral de hierro consiste en una mezcla de Fe_2O_3 y SiO_2. Escríbase la ecuación química ajustada para la reacción más probable que ocurra en un alto horno.

12. El platino no se disuelve en ácido nítrico concentrado, pero sí en agua regia. Explíquese esto y escríbanse las ecuaciones químicas apropiadas.

13. Las energías requeridas para las siguientes reacciones a 0°K son como se dan:

$$Fe(g) \rightarrow Fe^{+2}(g) + 2e^-(g) \qquad \Delta E = -24 \text{ ev}$$
$$Fe(g) \rightarrow Fe^{+3}(g) + 3e(g)^- \qquad \Delta E = -54 \text{ ev}$$

Con todo, se conoce bien que el ion férrico en solución es aún más estable que el ion ferroso. Explíquese.

14. Una solución formada al disolver $Ni(NO_3)_2$ en agua destilada, es verde. Si se agrega

amoniaco a esta solución, se vuelve azul. Indíquese un mecanismo por el cual puede ocurrir este cambio de color.

15. Imagínese que el ion ferricianuro octaédricamente coordinado se forma por la aproximación de seis iones cianuro al ion férrico. Si ocurre la formación de ligaduras completamente covalentes, las subcapas 3*d*, 4*s* y 4*p* del ion hierro son ocupadas completamente con los seis pares de electrones del ion cianuro. Si se forma una ligadura completamente iónica, los electrones del ion hierro se ordenan de la misma manera que en el ion libre. Las mediciones magnéticas muestran el número de electrones desapareados. *(a)* ¿Cuántos electrones desapareados se encontrarían en el ion ferricianuro "iónico"? *(b)* ¿Cuántos se encontrarían en el ion ferricianuro "covalente"? *Resp. (a)* 5; *(b)* 1.

16. La densidad del paladio es 12.0 g/cm^3. Si el paladio forma el compuesto definido Pd_2H, calcúlese: *(a)* el porcentaje de hidrógeno en el compuesto; *(b)* el volumen del gas hidrógeno en condiciones normales que reaccionará con 1 cm^3 de Pd.

***17.** El "FeO" real contiene como máximo 48.6% de hierro. Idealmente, el FeO tiene una estructura de sal de roca. ¿Cuál deberá ser la condición de los iones hierro si la estructura deficiente en hierro fuera físicamente realizable? Tal estructura deficiente en hierro podría formarse si: *(a)* se formara una red cristalina perfecta con átomos de oxígeno forzados entre las posiciones de la red; *(b)* la red cristalina fuera del tipo de una sal de roca en que algunas de las posiciones de los cationes no estuvieran ocupados. Diséñese una pequeña prueba que pueda efectuarse en el laboratorio que capacitara para distinguir entre estas dos posibilidades, suponiendo que se conocieran las propiedades físicas del FeO (imaginario) estequiométrico ideal.

18. El azul Turnbull y el de Prusia tienen la composición

$$K(Fe)[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$$

Si el cianuro complejo es covalente en el sentido del problema 15 y el otro átomo de hierro se comporta como ion libre, ¿podrían las mediciones magnéticas distinguir entre estos dos? Explíquese. *Resp.* No hay diferencia en número de electrones desapareados.

19. Una solución neutra es amarilla, y se sospecha la presencia del ion CrO_4^{-2}. ¿Cómo se puede probar esta hipótesis?

20. Una solución que contiene sólo un catión es rosa muy pálida. Cuando se agrega una base se forma un precipitado blanco y lentamente cambia a café. ¿Cuál puede ser este catión?

21. Una disolución básica tiene un color verde oscuro. Cuando se acidula, se forma un precipitado negro y la solución cambia a púrpura. ¿Qué podría haber en la solución? *Resp.* MnO_4^{-2}.

22. Una muestra contiene una mezcla de cobalto y níquel. ¿Cómo se puede preparar una pequeña muestra de níquel metálico puro a partir de esta mezcla?

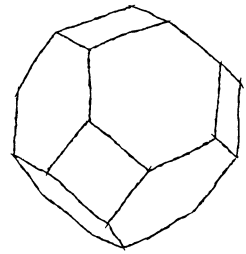
23. Dése una ecuación ajustada para la preparación del V_2O_5 por calentamiento del NH_4VO_3.

24. ¿Qué pasaría cuando se mezclaran los siguientes iones o compuestos?

(a) $MnO_4^{-2}(aq.)$ + ácido
(b) $MnO_4^{-}(aq.)$ + ácido + $Fe^{+2}(aq.)$
(c) $I^-(aq.)$ + $Fe^{+3}(aq.)$
(d) $CrO_4^{-2}(aq.)$ + ácido
(e) $Co^{+3}(aq.)$ + agua
(f) $Ni^{+2}(aq.)$ + $Zn(s)$
(g) $Co(NO_2)_6^{-3}(aq.)$ + $K^+(aq.)$
(h) $MnO_2(s)$ + $H_2O_2(aq.)$ + ácido
(i) $Fe_3O_4(s)$ + $CO(g)$
(j) $Ni(s)$ + $CO(g)$
(k) $Ni(s)$ + HNO_3(conc.)

Resp. (a) $3MnO_4^{-2}(aq.) + 4H^+(aq.) \rightarrow 2MnO_4^{-}(aq.) + MnO_2 + 2H_2O$
(d) $2CrO_4^{-2}(aq.) + 2H^+(aq.) \rightarrow Cr_2O_7^{-2}(aq.) + H_2O$
(i) $Fe_3O_4(s) + 4CO(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 3Fe(s)$

24



Naturaleza de los metales y las aleaciones

EL ESTADO METALICO

A pesar de que ochenta y uno de los ciento tres elementos químicos son metales, el estado metálico es, en muchos aspectos, el que menos se entiende de todas las variedades de la materia elemental. Aun después del desarrollo de una teoría lógica de los enlaces químicos, era claro que las vigorosas fuerzas que mantienen unidos a los átomos de los metales no podían explicarse en términos de enlaces iónicos o covalentes. Para explicar el enlace metálico es necesario utilizar algunos conceptos que tienen su origen en la mecánica cuántica.

Puede comprenderse la dificultad para explicar las propiedades de los metales con los conceptos químicos, recordando la naturaleza de algunos de los metales con estructuras electrónicas simples, como los elementos más ligeros de los grupos I, II y III de la tabla periódica. El litio tiene un par de electrones en el nivel 1*s* y un electrón solitario en el estado 2*s*, fuera de la capa estable de electrones internos 1*s*. Es lógico concluir que este electrón 2*s* participa en el enlace que une a los átomos de litio; pero ¿cuál es la naturaleza de este enlace?

Ahora, si razonamos por simple analogía, podríamos concluir que esta unión es un enlace covalente y que el litio debería ser un gas como el hidrógeno. El átomo de hidrógeno tiene un solo electrón fuera de su núcleo con su única carga positiva. Dos átomos de hidrógeno pueden compartir sus electrones, y el par electrónico en su combinación forma la ligadura covalente que mantiene los dos átomos juntos en una molécula de forma de mancuerna. Una vez que está formado este enlace covalente, la fuerza residual fuera de la molécula es tan pequeña, que las moléculas tienen muy poca tendencia a atraerse entre sí; el hidrógeno es un gas que hierve a 20°K. De hecho, el litio se parece mucho en estructura electrónica al hidrógeno. La capa de los electrones 1*s* protege el núcleo del litio con su carga positiva de tres unidades, de modo que el campo efectivo externo al centro es muy parecido al producido por una sola carga; y el electrón solitario 2*s* se mueve en este campo unitario, en una situación casi idéntica a la del hidrógeno. Con todo, mientras que el hidrógeno hierve a 20°K, ¡el litio hierve a 1 600°K! El hidrógeno es un gas, en cambio el litio es un metal.

A partir de esto, es evidente que, en el estado sólido, el litio no puede estar formado por pares de átomos de litio, cada par unido por un enlace covalente. De la misma manera, el alto punto de ebullición puede sugerir ligadura covalente múltiple, pero, en términos químicos, el electrón del átomo de litio puede sólo unirse en una ligadura simple, y una ligadura de tal naturaleza puede sólo unir a un par de átomos, de modo que este tipo de unión no es la solución. Por otra parte, un alto punto de ebullición puede sugerir ligadura iónica; pero ésta se encuentra sólo cuando el cristal está constituido por iones positivos y negativos arreglados en forma alternada. Lo que constituye la fuerza de la ligadura iónica es la atracción entre cargas opuestas; y no hay ningún mecanismo lógico por el cual los átomos de litio puedan dar y recibir electrones para formar el Li^+ y el Li^- necesarios para hacer un cristal iónico.

Para resolver esta dificultad, se sugirió hace algunos años que los electrones solitarios 2*s* desempeñan el papel de los iones negativos, mientras que los núcleos con la capa de electrones internos de litio cargados positivamente, Li^+, proporcionan los iones positivos. Esta distribución puede constituir algo así como una fuerza de enlace. Después se sugirió que los electrones 2*s* se movían libremente como un flúido a través de esta pseudo red cristalina, dando lugar a la conductividad eléctrica del litio metálico. Sin embargo, este concepto de un flúido electrónico era vago; se podría decir que actuaba como un pegamento atómico y unía los núcleos con la capa de electrones internos de litio entre sí; pero tal afirmación era un sustituto poco satisfactorio de una teoría cuantitativa rigurosa. El primer intento de una teoría mejor para los metales provino de las consideraciones de cómo estaban los átomos empacados en el estado metálico. Así, recordemos algunos de los aspectos del empacamiento.

Empacamiento metálico. Con excepción del boro, que debe ser clasificado como un semimetal por su baja conductividad eléctrica, los elementos de los grupos I, II y III son, todos, metales y normalmente se encuentran empacados en uno de los tres tipos de red cristalina mostrada en la fig. 1. El calcio, el estroncio y el aluminio tienen el primer tipo de empacamiento cúbico centrado en las caras; todos los metales alcalinos, junto con el bario, se encuentran en el tipo de empacamiento cúbico-centrado en el cuerpo; y el berilio y el magnesio exhiben empacamiento hexagonal. Estos tres tipos de empacamiento han sido tratados en el capítulo 8 cuando se estudiaron los sólidos, pero los repasaremos aquí, para mostrar su relación con la naturaleza del estado metálico.

Si pudiéramos mirar la cara perpendicular a la diagonal del cuerpo de un cristal con el arreglo de empacamiento denso centrado en las caras, usando un supermicroscopio para observar las partículas individuales, veríamos filas alternadas de átomos en zig-zag. La fig. 1*b* muestra un trozo de catorce átomos tomados de una de estas redes. Se pueden empacar pelotas de tenis o esferas en este tipo de enrejado con un mínimo de espacio libre; esta es una clase de empacamiento cerrado.

Otra distribución común es la estructura cúbica centrada en el cuerpo, mostrada en las figs. 1*c* y 1*d*. Aquí, en lugar de tener átomos en el centro de las caras

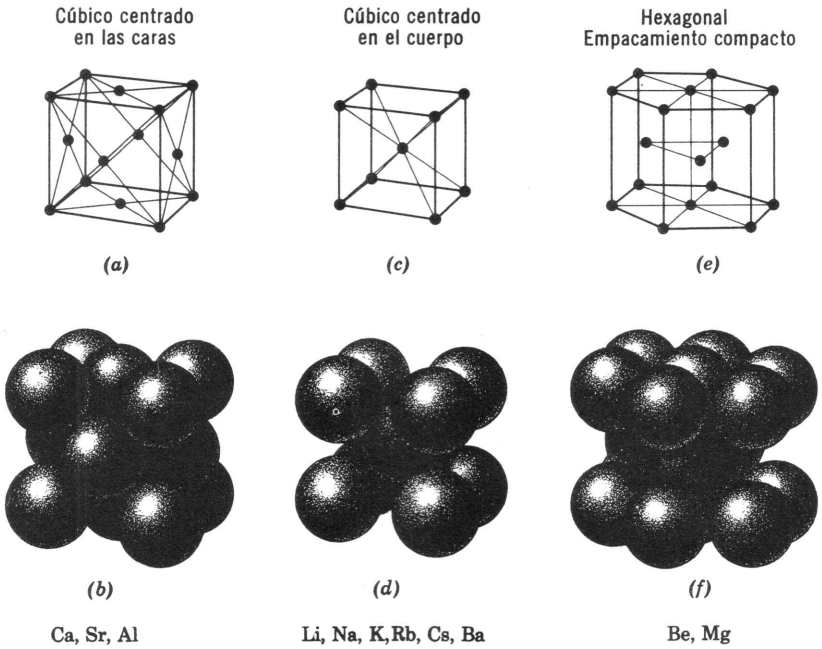


Fig. 1. Empacamientos metálicos.

del cubo, hay un átomo en el centro mismo del cubo, además de los átomos de cada uno de sus vértices. Este átomo central puede verse en la fig. 1*c* en una representación más despejada; y en la representación más densa de la fig. 1*d*, se deja ver en el centro, entre cuatro átomos, en la parte superior y cuatro átomos en la base. Todos los metales alcalinos y también el bario muestran este tipo de empacamiento.

El tercer tipo de empacamiento es el hexagonal denso, que se encuentra en el berilio y en el magnesio. Aquí, en lugar de un cubo, encontramos una estructura basada en un polígono, representada en el dibujo amplio de la fig. 1*e*. Los átomos se muestran como puntos en cada una de las esquinas del hexágono superior con un átomo colocado en el centro de cada hexágono. El mismo arreglo se encuentra en la cara inferior. A la mitad de la distancia entre ellos hay tres átomos que se representan en los vértices de un triángulo; los átomos quedan en estas posiciones, porque se acomodan naturalmente en las depresiones que quedan entre los átomos de las caras superior e inferior; cuando se empacan como se muestra en la fig. 1*f*, los átomos se representan como pelotas.

Considérese ahora el caso del átomo del centro de la fig. 1*d*, colocado en la pequeña cavidad central entre los cuatro átomos de litio. Sabemos que cada átomo tendrá los dos electrones 1*s* en su capa interna y un electrón 2*s* afuera en forma de una onda esférica con dos valles. Ahora, cuando se acercan los átomos empacándose como se muestra en la fig. 1*d*, estas ondas esféricas 2*s* se empalmarán de modo que habrá tendencia a formar un enlace. ¿Con cuál de sus vecinos for-

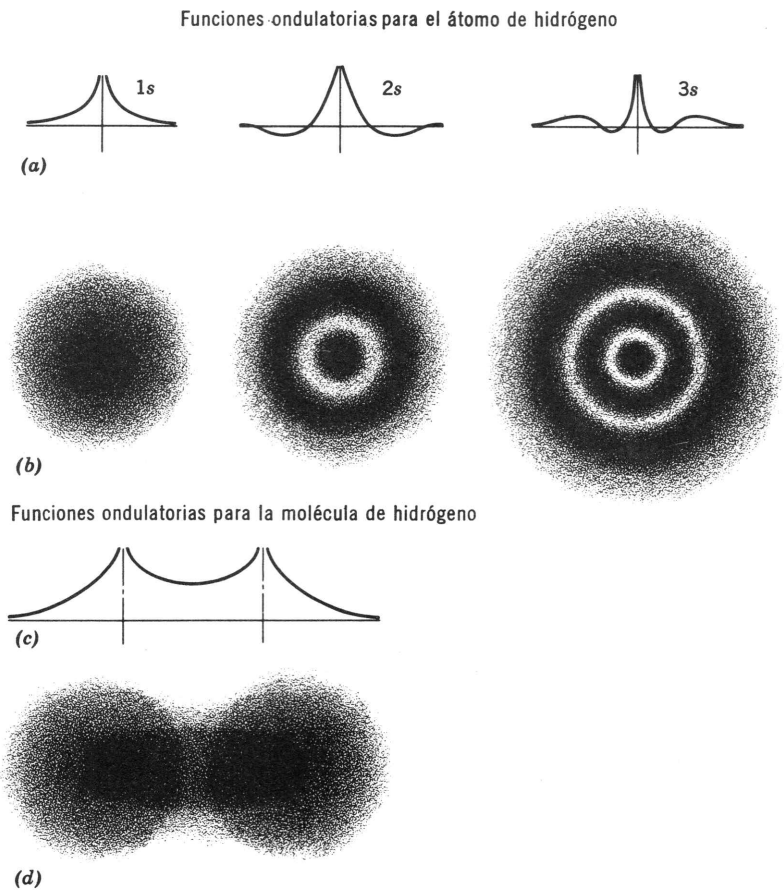


Fig. 2. Distribución de carga en el hidrógeno.

mará una ligadura este átomo central? Hay ocho átomos cercanos a él, los cuatro superiores y los cuatro inferiores. Además, hay otros átomos casi tan cercanos, o sea los que están en los cubos del frente de atrás, de la derecha y de la izquierda de este cubo que estamos considerando. Por tanto, en total, hay catorce átomos vecinos rodeando al átomo central, y no hay razón para que ninguno de éstos tenga preferencia sobre otro en la formación de una ligadura. Para que se entienda lo que pasa en tal situación, repasemos brevemente algunos de los hechos considerados antes, relacionados con la formación de ligaduras covalentes.

En la fig. 2, se representan las ondas para los átomos de hidrógeno con electrones del tipo 1*s*, 2*s* y 3*s*, junto con las gráficas que muestran la densidad de carga en una sección transversal a través de un átomo esférico típico. Cuando se acercan dos átomos de hidrógeno tan cerca uno de otro que sus ondas se empalman, hay entonces una redistribución de la densidad electrónica y se forma un enlace covalente con un diseño de onda, como la que se muestra en la fig. 2*c*.

La gráfica de densidad para estos dos átomos unidos por un enlace covalente se muestra en la fig. 2*d*.

El enlace covalente para el litio se complica un poco más por la presencia de electrones 1*s* y 2*s* a la vez; el átomo individual se muestra vagamente con un diagrama de onda y en una gráfica de densidad en la fig. 3. Cuando se acercan dos átomos de litio, las ondas 2*s* se empalman como en el ejemplo anterior de la molécula de hidrógeno, y llegamos a la formación de Li_2, ambos mostrados en el diagrama de onda y en la gráfica de densidad (figs. 3*c* y 3*d*).

Si tomamos en cuenta sólo pares de átomos de litio en el litio metálico, la situación sería simple. Consideraríamos el estado metálico como constituido por pares de átomos fuertemente unidos entre sí, aunque sólo asociados débilmente entre las diferentes moléculas; pero, como cada átomo de litio en la red cristalina tiene no sólo un vecino, sino catorce, encontramos un nuevo tipo de ligadura. Recuérdese qué pasa en el caso del benceno, donde se disponen seis átomos de carbono formando un anillo. Ahí, las ondas electrónicas se dispersan alrededor de los seis átomos de carbono. Como una onda es, por naturaleza, *periódica*, ya que se repite con cimas y valles alternados en el espacio, una situación semejante

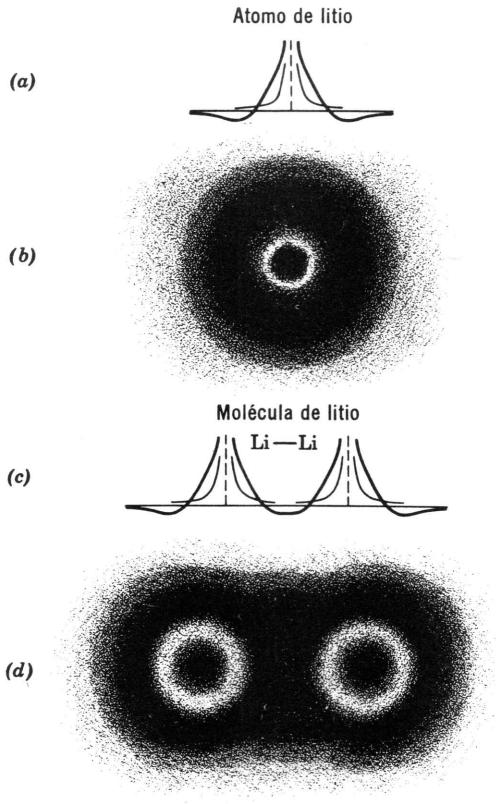


Fig. 3. Distribución de carga en el litio.

se lleva a cabo cuando aparecen tales ondas en una estructura periódica. Encontramos una repetición en cada uno de los seis átomos sucesivos alrededor de los vértices del anillo hexagonal bencénico. En otras palabras, el anillo bencénico, representa una estructura periódica en términos de los vértices del hexágono. Tal onda electrónica en esta estructura es, por supuesto, determinada por la misma estructura; como un resultado, los nodos y los valles de la onda se ordenan en una relación periódica con respecto a los núcleos periódicos alrededor de los vértices del anillo. Esto se muestra en la fig. 4 y fue descrito con detalle en el capítulo 5. Linus Pauling señaló la analogía entre el enlace metálico y el de resonancia que se encuentra en las moléculas como el benceno. Ahora, parece lógico que este enlace por resonancia en gran escala constituya la fuerza que une los átomos en la red metálica.

En el metal, hay una situación similar. Existen las ondas periódicas por naturaleza; los átomos se ordenan en redes periódicas; y es natural esperar algo como la condición encontrada en el benceno, pero en mayor escala. Imagínese un cristal de litio, formado por un cubo perfecto con cada una, de sus esquinas de 1 mm de largo. Habrá entonces una hilera de átomos de una cara a la otra del cristal, en número superior a seis millones. En contraste con el benceno, donde hay *seis* átomos en un anillo, listos para compartir un solo electrón, en este cristal metálico hay seis millones de átomos en una hilera listos para compartir un solo electrón, y en las direcciones x, y y z tomadas juntas hay 10^{20} átomos listos para compartir el mismo electrón.

En la fig. 5, las líneas punteadas muestran el tipo de onda de un solo electrón 1*s*, en los átomos de hidrógeno marcados como 1 y 2. Estas ondas se empalman cuando los átomos se acercan en la red. Debido a este empalme, las ondas no toman las formas mostradas por las líneas punteadas, sino la de las líneas llenas;

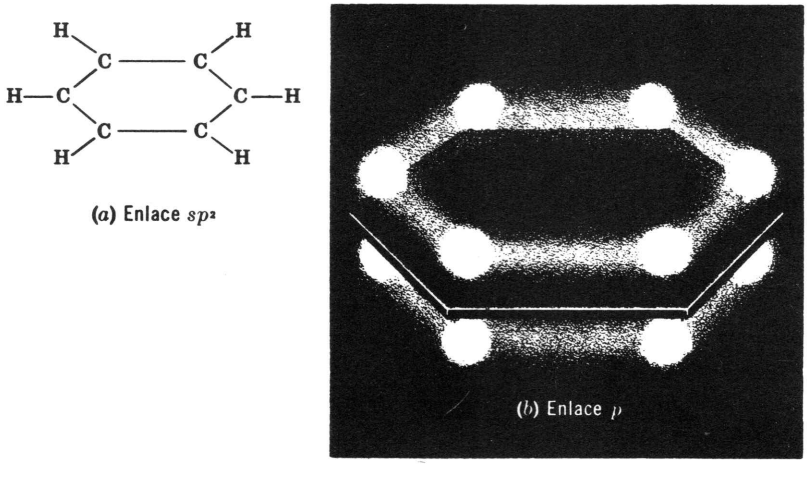


Fig. 4. Unión por resonancia en el benceno (representación esquemática).

en otras palabras, hay un orden de nodos y valles extendidos a través de la red de seis millones de átomos. Así, el electrón está diseminado del mismo modo que lo estaba en el benceno, pero extendido millones de veces más lejos, y necesitamos recordar que este electrón está disipado no sólo a lo largo de la dirección x, como se muestra, sino en todas direcciones, porque la red es periódica a lo largo de los tres ejes.

En la parte inferior de la fig. 5 hay un diagrama que ilustra el modo en que la compartición de las ondas entre átomos diferentes cambian los niveles de energía. Considere primero la onda del electrón enfocado en un solo núcleo, una onda asociada con un átomo. Esta es la situación mostrada a la izquierda en la columna 1. Los niveles de energía están dibujados en forma esquemática para ilustrar el principio de compartimiento, de modo que no se puede deducir nada significativo de los valores de energía mostrados. En una forma general esperamos encontrar un solo nivel $1s$, uno $2s$ y uno $2p$ relacionados entre sí, más o menos como se muestra en el diagrama, aumentando la energía verticalmente. Ahora, tan pronto como dos átomos de hidrógeno se aproximan uno a otro para empalmarse sus

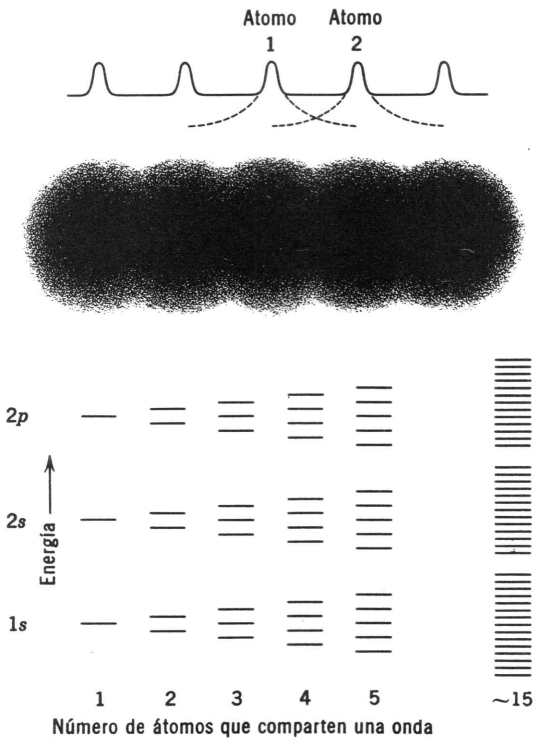


Fig. 5. Enlace por resonancia en una red cristalina imaginaria hecha de hidrógenos metálicos. Esta representación tiene por objeto mostrar sólo los conceptos. Para los átomos de hidrógeno, los niveles s y p tienen la misma energía; el número de niveles que provienen de los niveles p es mayor que el que proviene de los niveles s.

ondas 1*s*, el patrón de *compartimiento* resultante tiene dos niveles de energía, uno un poco más elevado y otro algo inferior al valor de la energía de las ondas 1*s* como existían en cada uno de los átomos separadamente, según se muestra en la columna 1. En otras palabras, cuando hay dos átomos individuales, el electrón 1*s* de cada átomo tendrá el valor de energía que se muestra en la línea aislada. Cuando acercamos dos átomos entre sí, hay dos patrones de onda unidos formados con energías diferentes. El patrón de la onda con energía más baja corresponde a la suma de las ondas individuales y produce una diagrama de densidad como el que se muestra en la fig. 3. El patrón de la onda con energía más alta corresponde a la diferencia de las dos ondas y da un diagrama de densidad como el que se muestra en la pág. 105 para el orbital σ^*. Ambos niveles pueden acomodar dos electrones. Cuando éstos se aparean en el nivel inferior, forman una molécula de H_2 en el estado básico. Las otras distribuciones de los electrones corresponden a estados excitados inestables.

Cuando la onda se comparte entre tres átomos de hidrógeno, hay tres centros con carga positiva (uno en cada uno de los núcleos), y tres niveles en que la onda se dispersa sobre los tres núcleos. De la misma manera, cuatro átomos tienen

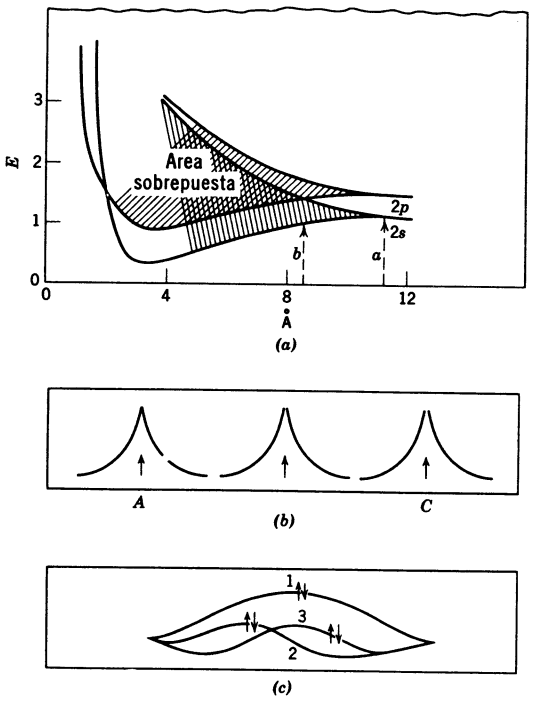


Fig. 6. *(a)* Efecto de superposición como una función de la distancia interatómica en el litio; *(b)* ondas en los hidrógenos metálicos sin sobreponerse; *(c)* ondas en los hidrógenos metálicos con sobreposición considerable.

cuatro ondas desparramadas sobre ellos con niveles de energía, como se muestran en la cuarta columna y para cinco átomos hay cinco tipos diferentes de ondas.

Como los niveles de energía están distribuidos hacia arriba y hacia abajo del nivel inicial de una onda en un solo átomo, los niveles se aproximan más uno a otro, a medida que los átomos que la comparten aumenta. En la columna de la derecha para ondas distribuidas en 15 átomos, hay bandas de ondas en que la separación entre la banda originada en el nivel 1*s* y la originada en el nivel 2*s* se hace muy pequeña; y, en un cristal con millones de átomos que comparten una sola onda, los patrones de niveles de energía asociados originalmente con un solo nivel se distribuyen hasta el punto en que las bandas se empalman.

En la fig. 6*a*, se muestra este tipo de distribución como una función de la distancia de separación de los núcleos de litio. En un cristal imaginario en que sus átomos estuvieran separados por una distancia de más de 12 Å de sus vecinos, cada átomo se comportaría esencialmente como un átomo de litio aislado, habría un nivel preciso 2*s* y un nivel preciso 2*p* como se muestra al lado derecho del diagrama. A medida que la distancia entre los vecinos disminuye el empalme de las ondas entre los átomos inmediatos, es suficiente para dividir estos niveles precisos en bandas; en otras palabras, el disminuir la distancia entre los vecinos tienen el mismo efecto que el tener más y más vecinos. Así, cuando los átomos se acercan a una distancia cerca de 11 Å, en el punto mostrado por la línea punteada marcada como *a*, las bandas empiezan a dividirse, exactamente de la misma manera que se indicó en la columna 2 en el diagrama de niveles de energía. Cuando baja la distancia entre átomos vecinos a 9 Å, las bandas 2*s* y la 2*p* se han ampliado, y empiezan a empalmarse. La distancia de este empalme está mostrada por la línea punteada *b*.

Ahora, la pregunta es: ¿podemos interpretar este nuevo patrón de onda encontrada en un cristal periódico de modo que nos dé una perspectiva visual de la naturaleza de la onda? De nuevo, teniendo en cuenta las limitaciones de cualquier modelo, podemos decir que, con ondas en un cristal como éste, podemos considerar cada onda como extendida desde una cara del cristal a la cara opuesta. En el cristal metálico de hidrógeno con los átomos separados por grandes distancias y cada onda extendida indefinidamente en todas direcciones, habría tan poco empalme que una onda no afectaría apreciablemente a las otras. En otras palabras, hay una colección de ondas individuales, cada una asociada a un átomo separado, como se muestra en la fig. 6*b*. Aquí se enfoca una onda simétrica de un valle con cada átomo individual. Después que hemos acercado estos átomos suficientemente, las ondas se empalman y se observa el efecto de periodicidad, de modo que el patrón de la onda de tres ondas individuales, todas semejantes, cambia a los patrones de onda de la fig. 6*c*. Así, en vez de tres ondas esféricas de un solo valle del tipo 1*s*, hay ondas de tipo enteramente nuevo que se extienden desde una cara del cristal a la otra. Estas ondas son muy parecidas a las de un cordón unidimensional,† y se asemejarían mucho, si sólo estuviéramos tratando con una hilera de

† Ver en págs. 50-54 la discusión de estas ondas.

átomos y no con un cristal completo. De otra manera tendríamos la onda de menor energía con un valle como se muestra en la onda marcada con uno. Tendríamos la onda con la energía siguiente superior a ésta, una onda de dos valles, como se muestra en la onda marcada con 2, y la siguiente tendría 3 valles, como se muestra en la onda marcada con 3. Así, habría una colección de ondas extendidas de una cara del cristal a otra, relacionadas una a una, de modo parecido al patrón de onda estacionaria que se da en relación con las vibraciones de una cuerda.

¿Cómo participa el principio de exclusión de Pauli en esta nueva situación encontrada en un cristal? Con átomos individuales, el principio de exclusión permite dos electrones en cada onda esférica de un valle ($1s$), indicando que estos dos electrones tienen spin de signo opuesto. Del mismo modo, para las ondas de un cristal completo, podemos también tener dos electrones asociados con cada patrón de onda. Hemos indicado esto dibujando dos flechas en la parte superior de cada una de las tres clases de onda mostradas.

Sin embargo, con relación a la energía hay una situación muy diferente en el cristal compacto con ondas empalmadas, en contraste con el cristal imaginario extendido de átomos aislados. En el cristal extendido con átomos independientes aislados cada onda electrónica tiene la misma energía. Si tuviéramos un cristal formado por 10^{20} átomos, cada uno con un electrón $1s$, cada electrón tendría la misma energía. Pero en el cristal real, *donde hay empalme*, el patrón de onda es como el que se muestra en la fig. 6*c*; sólo podemos tener dos electrones con la energía más baja, o sea aquella parte de la fig. 6*c* marcada con 1; los dos electrones siguientes que están en el cristal tendrán una energía ligeramente superior, a aquélla asociada con la onda de dos valles, marcada con 2; y los otros dos electrones tendrán una energía ligeramente superior, asociada con la onda de tres valles marcada con 3, y así sucesivamente.

Por lo tanto, el principio de exclusión de una distribución de energía completamente diferente de la esperada con las bases de la física clásica aplicada a un gas electrónico. En un gas ideal, las moléculas son completamente independientes y en promedio cada partícula gaseosa tiene una energía de $\frac{3}{2}kT$. El aumento en energía por grado es la capacidad calórica; para un gas ideal monoatómico, ésta es $\frac{3}{2}k$ por molécula o $\frac{3}{2}R$ por mol. En la antigua representación de los metales, *se suponía* que los electrones se movían en la red cristalina casi como en las moléculas gaseosas. Por analogía, cada mol de estos electrones tendría asociado $(\frac{3}{2})RT$ de energía; y la capacidad calorífica del metal, por lo tanto, debería tener un término con el valor $\frac{3}{2}R$ por la energía absorbida por los electrones gaseosos a medida que la temperatura de todo el mol gramo del metal aumenta. De acuerdo con los datos experimentales, los electrones *no* absorben energía tan libremente como las partículas gaseosas. Esto es de esperarse con las bases de la mecánica cuántica. ¿Cuáles son las propiedades de los electrones metálicos? Primero, los electrones deben ser tomados, no como partículas seudogaseosas sino como ondas distribuidas en el cristal entero. De la misma manera como debemos eliminar la idea de tomar a los electrones de los átomos individuales como partículas que circulan en órbitas, así debemos desechar la idea de los electrones de los cristales

metálicos como partículas seudo-gaseosas. Entonces, los electrones deben obedecer el principio de exclusión de Pauli, aplicado ahora, no a un átomo o molécula individual, sino al cristal completo. Todo electrón en el cristal completo debe tener un sistema de números cuánticos diferentes de cualquier otro electrón en el cristal. Si hay 10^{20} electrones de éstos en el cristal, debemos tener 10^{20} diferentes sistemas de números cuánticos. Así, al acomodar todos los 10^{20} electrones, llenamos completamente todos los niveles de energía posibles hasta que los electrones tengan mayor energía que la que tendrían si se comportaran como partículas gaseosas.

Cuando la temperatura aumenta desde 0°K, la única manera en que los electrones pueden absorber energía es por un proceso en el que los electrones con energía más alta se mueven a niveles de energía aún más elevados. Los electrones en niveles más bajos e intermedios no pueden subir a los siguientes niveles, porque todos están llenos. Sólo hay espacio en la parte superior para que estos electrones suban aún más, en el diagrama de niveles de energía. Cuando calentamos un mol de un gas ideal movemos (estadísticamente) todas las moléculas del gas a niveles de energía superiores, y esto provoca un calor específico de $\frac{3}{2}R$ por mol de átomos móviles del gas. Cuando calentamos un metal necesitamos aún alrededor de $\frac{3}{2}R$ cal por grado para un mol de electrones móviles. Pero sólo una fracción f de todos los electrones presentes son móviles; por lo tanto, la capacidad calorífica por mol de electrones (móviles y no móviles), es cercana a $f \times \frac{3}{2}R$, donde f es una pequeña fracción que varía con la temperatura. A temperaturas bajas, sólo los electrones más cercanos a la parte superior de la banda contribuyen a la capacidad calorífica. A medida que aumenta la temperatura, se mueven más y más electrones hacia los niveles superiores, dejando desocupados niveles inferiores, de modo que f va aumentando gradualmente con la temperatura. A altas temperaturas, todos los electrones pueden encontrar niveles desocupados debajo de ellos. Entonces todos ellos contribuyen y f sería 1. Los cálculos muestran que la temperatura a la cual f es 1 (y los electrones se comportan realmente como gases) es alrededor de 50 000° K. Estas temperaturas no se logran antes de que el metal se evapore.

ALEACIONES

La naturaleza del enlace químico en los metales da lugar a una clase importante de sustancias llamadas aleaciones. Son sustancias en las que dos o más metales † se combinan en una mezcla. Algunas veces hay formación verdadera de compuestos entre los elementos, y la aleación tiene una fórmula química definida, como AgSr o Ag_2Sr_3. Con más frecuencia, el comportamiento de los electrones deslocalizables en el enlace metálico hace posible que estos dos elementos pierdan su individualidad en un intervalo amplio y continuo de composición del sólido, exactamente como las sustancias miscibles entre sí en una disolución líquida. Estas aleaciones son ejemplos

† Algunas veces se forman aleaciones mezclando metales y no metales.

de disoluciones sólidas. Por ejemplo, el Au y la Ag son miscibles en el estado sólido en todas proporciones y forman una serie continua de disoluciones sólidas que varían desde Au puro hasta Ag pura.

De la misma manera que el estudio termodinámico de las soluciones líquidas ordinarias, como alcohol en agua, nos ayuda a entender la naturaleza del proceso de la disolución y el comportamiento de las soluciones, la termodinámica nos capacita también para clasificar los miles de aleaciones conocidas y a entender sus patrones de comportamiento. Con frecuencia las aleaciones se forman por fusión de los dos componentes originales puros, como el Bi y Sn, y luego enfriando para obtener el sólido, examinemos primero la naturaleza de la solidificación o proceso de cristalización donde los dos componentes en el estado líquido forman una disolución ideal termodinámica, pero que no se penetran o disuelven mutuamente en el estado cristalino.

Disoluciones ideales termodinámicas. El bismuto y el cadmio forman una solución líquida ideal. Cuando un átomo de bismuto se desprende de la disolución para pasar al estado de vapor, gana más o menos la misma entalpia que si lo estuviéramos evaporando de bismuto líquido puro. La presión de vapor del bismuto es más baja en una disolución de bismuto y cadmio, porque la *entropía* del bismuto en disolución es mayor. Por lo tanto, la probabilidad de que pase al estado de vapor es menor.

En la descripción de tales disoluciones, el término *fase* se refiere a los estados diferentes de la materia, como el estado cristalino o el estado líquido, y también se refiere a disoluciones líquidas o disoluciones sólidas. En general, una fase se separa de otra por límites físicos muy bien definidos, por ejemplo, en el equilibrio líquido-vapor, este límite entre las fases es la *superficie* del cristal. Ocasionalmente, hay un límite de fases entre dos líquidos diferentes que tienen distinta composición y no son miscibles entre sí. Así, el término de *estado físico* generalmente se refiere a sólido, líquido o gas, mientras que el de fase puede referirse a éstos o bien a dos clases diferentes de líquidos o de cristales que pueden estar en equilibrio entre sí.

El equilibrio del bismuto en fase cristalina y vapor se puede expresar por la ecuación

$$\mathrm{Bi}(s) \rightleftarrows \mathrm{Bi}(g)$$

$$K = \frac{(\mathrm{Bi}\, g)}{(\mathrm{Bi}\, s)}$$

En este caso el factor para el estado cristalino s se toma como la unidad, de modo que

$$K = (\mathrm{Bi}\, g) = P_{\mathrm{Bi}}$$

La variación de K con la temperatura está dada por la expresión

$$\ln K = -(\Delta H_s/R)\,(1/T - 1/T_s)$$

en donde T es la temperatura absoluta a la cual K tiene el valor que se está considerando, T_s es la temperatura absoluta a la que $K = 1$, ΔH_s es el calor de sublimación y R es la constante de los gases con las mismas unidades de energía en que se expresa ΔH_s. Como $K = P_{Bi}$, $\ln P_{Bi} = -(\Delta H_s/R)(1/T - 1/T_s)$, ésta es la ecuación ordinaria para expresar la variación en la presión de vapor con la temperatura, que nos da una gráfica mostrada en la fig. 7.

Ahora podemos tratar el equilibrio entre una disolución líquida y el cristal exactamente en la misma forma:

$$\mathrm{Bi}_{\text{cristal}} \leftrightarrows \mathrm{Bi}_{\text{en disolución}}$$

$$K = \frac{[\mathrm{Bi}_{\text{en disolución}}]}{[\mathrm{Bi}_{\text{cristal}}]}$$

Del mismo modo que a una temperatura dada, una cierta presión de vapor de Bi estará en equilibrio con bismuto líquido puro, así, cierta concentración de Bi en disolución [$\mathrm{Bi}_{\text{en disolucion}}$] estará en equilibrio con bismuto cristalino puro a una temperatura dada. Como antes, el factor para el cristal puro en la expresión se toma como la unidad y, por lo tanto,

$$K = [\mathrm{Bi}_{\text{en disolución}}] = x_{\mathrm{Bi}}$$

en donde x_{Bi} representa la concentración de Bi en equilibrio con el Bi cristalino puro a cierta temperatura; de acuerdo con la convención usada ordinariamente para tratar sobre aleaciones, expresamos la concentración como una fracción molar.

$$\ln x_{\mathrm{Bi}} = -(\Delta H_f/R)\ (1/T - 1/T_m)$$

De la misma manera que la ecuación de la presión de vapor contiene ΔH_s, el cambio de entalpia al pasar de una fase (cristal) a otra (vapor), así, la expresión para la variación de la concentración en el líquido (x) contilene ΔH_f, o sea, el cambio

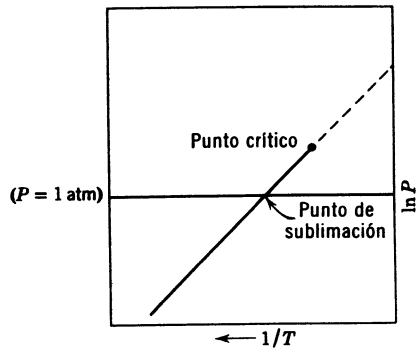


Fig. 7. Gráfica típica de presión de vapor con ln P contra $1/T$.

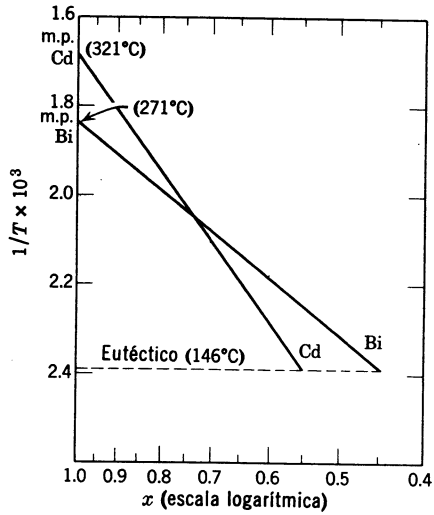


Fig. 8. Sistema de disolución binaria bismuto-cadmio.

de entalpia al pasar del cristal a la fase líquida en disolución.† En la ecuación de presión de vapor, el término de temperatura constante $(1/T_s)$ contiene la temperatura a la cual P_{Bi} es la unidad, es decir, la temperatura de sublimación T_s; así, en la ecuación de concentración, el término de temperatura constante $(1/T_m)$ contiene la temperatura a la cual la disolución con $x_{Bi} = 1$ estará en equilibrio con el cristal puro; en otras palabras $x_{Bi} = 1$, significa líquido puro, y la temperatura a la cual el Bi líquido puro está en equilibrio con el Bi cristalino puro es el punto de fusión (T_m).‡

Si tomamos algo de Bi líquido puro a T_m y le agregamos algo de Bi cristalino, las dos fases permanecerán en equilibrio a la temperatura de fusión. Si ahora agregamos algo de cadmio puro a la fase líquida, se disolverá, y la temperatura a la cual la disolución y el bismuto cristalino están en equilibrio, bajará; x_{Bi} es ahora menor que la unidad, y la temperatura de equilibrio será menor. La relación de x_{Bi} y T está dada, por supuesto, por la ecuación de arriba.

Del mismo modo, con la presión de vapor, podemos hacer una gráfica con los valores de x_{Bi} en una escala logarítmica con $1/T$, dando la *línea recta* mostrada en la fig. 8. La ecuación logarítmica que relaciona x_{Bi} y $1/T$ es válida para todos los valores de $x_{Bi} < 1$ que se describen por el equilibrio.

$$Bi_s \rightleftarrows Bi_{\text{disolución}}$$

† En disoluciones no ideales puede haber variación considerable de ΔH_f con x, en contraste con las disoluciones ideales en donde ΔH_f es independiente de x.

‡ La ecuación dada arriba es válida, por supuesto, sólo cuando $x_{Bi} \leq 1$. A pesar de que la expresión matemática predice valores de x_{Bi} mayores que la unidad, esto no tiene realidad física para una fracción molar. Por otra parte, la expresión de presión de vapor se aplica aun cuando el valor de $P_{Bi} > 1$ ya que estos valores tienen un significado físico.

No es aplicable cuando está presente otra fase o ausente una de éstas. Por ejemplo, una disolución preparada mezclando cierta cantidad de bismuto y de cadmio es estable a varias temperaturas, siempre y cuando estén ausentes el bismuto o el cadmio sólidos, pero si está en equilibrio con bismuto cristalino la temperatura estará especificada por la ecuación logarítmica. Para el cloruro de sodio en agua se tiene una situación semejante. Una sal en disolución puede existir a varias temperaturas, pero sólo estará en equilibrio con cloruro de sodio sólido a una temperatura determinada. Por lo tanto, con las bases de las relaciones mostradas en la fig. 8, podemos hacer una gráfica de temperaturas de equilibrio como una función de la composición. La mitad del lado izquierdo de la fig. 9 ($x_{Cd} < 0.55$) es una gráfica de la temperatura a la cual una disolución (fundida) de composición x_{Cd} está en equilibrio con bismuto sólido; la otra mitad del lado derecho ($x_{Cd} > 0.55$) es una gráfica de la temperatura a la cual la disolución fundida de composición x_{Cd} está en equilibrio con cadmio sólido.

Al descender la temperatura por debajo de los puntos de fusión de ambos metales puros, se llega a un punto en que una disolución de 45 por ciento de Bi y 55 por ciento de Cd en átomos está en equilibrio con ambos; Bi cristalino y Cd cristalino, como lo muestra la intersección de las curvas en este punto, corresponde a la composición *eutéctica* y la mezcla sólida de Bi y Cd que se va separando a medida que se va quitando calor, se llama mezcla eutéctica.

Por lo tanto, la fórmula que relaciona log x a $1/T$ da la relación cuantitativa completa de la solubilidad a la temperatura en este sistema ideal. De la misma manera que la gráfica de log K o log P, la pendiente de la línea recta en la gráfica logarítmica es igual a un factor del calor, en este caso ΔH_f, dividido por $2.303R$. Frecuentemente, es mucho más fácil obtener un valor para el calor de fusión a partir de la pendiente de esta gráfica, que medirlo directamente en un experimento. Por supuesto, la dirección de la gráfica depende del hecho de que ΔH_f no varía considerablemente en el intervalo de temperaturas considerado.

Diagramas de fases. La curva de composición-temperatura, para el sistema Bi—Cd es un diagrama de fases. Previamente se usaron estos diagramas para describir la alotropía del azufre. En este caso, las únicas variables fueron la temperatura y la presión. Para el sistema bismuto-cadmio también tenemos la variable concentración, así que necesitamos un diagrama en tercera dimensión (presión, temperatura, composición) para describir todas las posibilidades. Contentémonos con lo que pasa a una presión constante de 1 atm, y entonces podremos dibujar el diagrama de fases de la fig. 9.

Hay cinco regiones en el diagrama: M, M + Bi, M + Cd, Eu + Bi, Eu + Cd. Para cualquier composición y temperatura en la región M encontramos que la aleación líquida (fundida) es estable; en la región M + Bi, es estable la mezcla de la parte fundida con el bismuto cristalino; en la región Eu + Cd se encuentran cristales de cadmio y eutéctico sólido que contienen una mezcla de cristales de bismuto y cadmio; en la región Eu + Cd, se encuentra una mezcla de cristales de cadmio y eutéctico sólido.

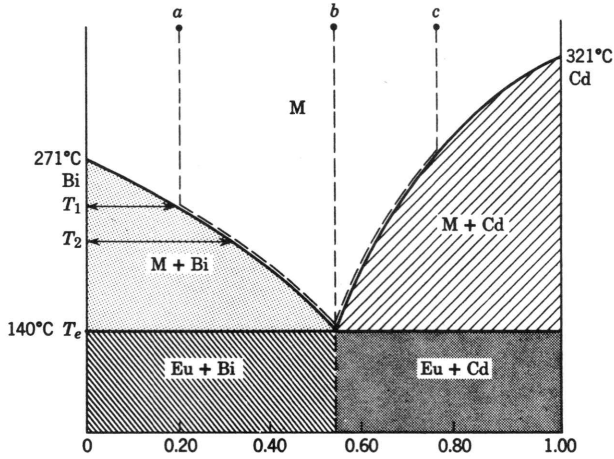


Fig. 9. Diagrama de fases, sistema ideal, para Bi y Cd (Ref. 6). (Basado principalmente en los datos del *Constitution of Binary Alloys* de Max Hansen, publicado por McGraw-Hill Book, Co., Inc. New York, 1958. Impreso con permiso del editor.)

Supóngase que empezamos con una mezcla de 0.8 moles de Bi y 0.20 moles de Cd a una temperatura que corresponda al punto *a* y se deja enfriar. La parte fundida subsistirá hasta llegar a la temperatura T_1; luego se formará una pequeña cantidad de bismuto puro cristalino. Cuando suceda esto, la parte fundida se enriquecerá en cadmio; a medida que se baja la temperatura, la composición de la parte fundida varía a lo largo de la línea punteada en tanto que va cristalizando más bismuto y lo fundido se hace más rico en cadmio. En el punto T_2, la composición de lo fundido es tal que $x_{Cd} = 0.30$, y de nuestras condiciones iniciales podemos calcular Y, el número de moles que quedó en lo fundido. Esto se hace como sigue:

$$\text{Cd} + \text{Bi en lo fundido} = Y \qquad \text{Bi sólido} = 1 - Y$$
$$0.70\,Y + 1 - Y = \text{cantidad total de Bi} = 0.80 \text{ moles}$$
$$1 - 0.30\,Y = 0.80$$

$$Y = \frac{1 - 0.80}{0.30} = 0.67 \text{ moles}$$

Así, en T_2 tenemos una mezcla fundida que contiene 0.20 moles de Cd, 0.47 moles de bismuto y 0.33 moles de bismuto cristalino. La composición de lo fundido es $x_{Cd} = 0.30$, pero la composición de la mezcla de lo fundido más el sólido es, como debe ser, $x_{Cd} = 0.20$. La precipitación del bismuto continúa a medida que la mezcla se enfría, y lo fundido se hace más rico en cadmio, hasta que se alcanza la temperatura eutéctica T_e. En este punto, tenemos inicialmente una parte fundida con la composición eutéctica $x_{Cd} = 0.55$ y bismuto sólido. Tan pronto como se enfría a una temperatura menor que T_e, todo el fundido se solidifica para formar

una mezcla de pequeños cristales de bismuto y cadmio. En consecuencia, tenemos que el resultado neto del enfriamiento desde el punto *a* hasta una temperatura menor que T_e, es la formación de la mezcla eutéctica y el bismuto cristalino.

Si se empieza con la mezcla eutéctica en el punto *b* y se enfría, vemos que no aparece ningún sólido hasta que no se alcanza la temperatura T_e. A la temperatura T_e, el fundido se solidifica para dar la mezcla eutéctica.

Si empezamos en el punto *c*, la dirección es la misma que la indicada por la línea punteada. El comportamiento es parecido al descrito para el punto *a*, con excepción de que el cadmio y el bismuto se intercambian en comportamiento.

Curvas de enfriamiento. Uno de los métodos más simples para determinar los diagramas de fases de una sustancia consiste en enfriar el material fundido con una disminución constante de calor mientras se mide la temperatura. Como las transiciones de fase van siempre acompañadas por una ganancia o una pérdida de calor, los cambios de fase se indican con una interrupción en la curva de enfriamiento.

En la fig. 10 se muestra una serie de curvas de enfriamiento ideales. En cada una de ellas se supone que se está quitando una cantidad determinada de calor por minuto. La curva de la fig. 10*a* muestra una gráfica de la temperatura contra el tiempo (calorías eliminadas) para el cadmio sólido puro. Considerando que la capacidad calorífica del cadmio es más o menos constante en un intervalo de temperatura pequeño, la temperatura que baja por las calorías eliminadas (o por unidad de tiempo) es constante, y se obtiene como resultado una línea recta.

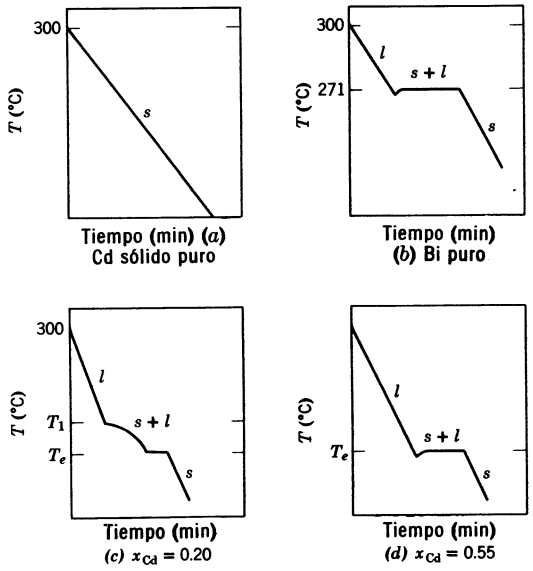


Fig. 10. Curvas de enfriamiento.

Consideremos ahora la fig. 10*b*, que representa una curva de enfriamiento para el bismuto, que originalmente se presentó como un líquido. Mientras sólo el bismuto líquido esté presente la gráfica será una línea recta; tan pronto como el bismuto se empieza a congelar, se desprende calor en esta transición de fases. Si se mantiene un equilibrio, la temperatura no puede bajar del punto de fusión hasta que todo el líquido se ha solidificado. Consecuentemente, el calor dado por la transición de fases, del bismuto líquido a sólido, sólo es debido a la eliminación constante de calor, y la temperatura permanece constante hasta que todo el bismuto se ha solidificado. Después, la velocidad del descenso de temperatura otra vez se vuelve constante. Así, en la fig. 10*b* la porción horizontal corresponde al punto de fusión del bismuto. En la práctica, la parte horizontal de la curva es sólo ocasionalmente horizontal y frecuentemente está precedida por una pequeña hendidura que se muestra en la fig. 10*b*. ¿Qué significado tiene esta pequeña hendidura?

La fig. 10*c* corresponde al enfriamiento de un material fundido con la composición marcada como *a*, en la fig. 9. A medida que se enfría la muestra a la temperatura T_1, la caída es uniforme. En T_1, cristaliza una pequeña cantidad de bismuto y se libera algo de calor, de tal modo que la caída de temperatura es menos pronunciada. No se forma más bismuto sólido hasta que la temperatura desciende un poco por debajo de T_1, así, que la temperatura continúa bajando; pero entre T_1 y T_e la velocidad resulta menor que cuando se enfría un compuesto puro, porque en esta región el bismuto cristalizado se separa y libera calor continuamente contrarrestando parcialmente la pérdida de calor constante durante el enfriamiento. Cuando se alcanza T_e, no puede bajar la temperatura hasta que la parte fundida se solidifica para formar la mezcla eutéctica. Por tanto, en este punto, la curva otra vez es horizontal, de la misma manera que está en la fig. 10*b*, hasta que todo lo fundido solidifica.

La figura 10*d* corresponde al enfriamiento del material fundido *b* en la fig. 9. Como la única transición de fases ocurre a T_e, la curva es horizontal en T_e.

Regla de las fases. El comportamiento de los sistemas con dos componentes está regulado por la termodinámica. Si llamamos C al número de especies que deben distinguirse para describir la composición de los componentes, y F al de fases, entonces, para un *diagrama a presión constante*, podemos decir que

$$V = C - F + 1$$

en donde V es el número de variables independientes. En otras palabras, las variables son temperatura y composición. Si la composición se fija con la temperatura, tenemos que $V = 1$, y corresponde a una variable independiente. Si ninguno de ellos puede variar, $V = 0$; si ambos pueden variar, $V = 2$. En estos diagramas $V = 2$ corresponde a una región en la que pueden cambiar ambas T y x; $V = 1$ corresponde a una línea ya que una especifica a la otra, por lo tanto, $V = 0$ corresponde a un punto.

Apliquemos esto a un diagrama de fases de bismuto-cadmio en que $C = 2$. Si estamos considerando una situación en que tenemos presente sólo la fase fundida, $P = 1$ y $V = 2$. Esto corresponde a la región M en que podemos cambiar T sin que cambie x_{Cd}; por tanto, T y x_{Cd} son independientes y $V = 2$. Si tenemos dos fases presentes, $V = 1$. Podemos cambiar la composición x_{Cd} de modo que tenga cualquier valor, pero el valor de T es fijo para cada

valor de x_{Cd}. Es decir, que para dos fases obtenemos una línea en el diagrama de fases. Supongamos ahora que tenemos tres fases presentes; bismuto sólido, cadmio y material fundido. Entonces $V = 0$ y esto corresponde al punto eutéctico en el diagrama de fases.

La regla de las fases es una guía útil en la construcción del diagrama de fases de cualquier complejidad. Si se hacen diagramas multidimensionales en que la presión no se fije, la regla general se convierte en

$$V = C - F + 2$$

Esto es aplicable a cualquier equilibrio en que toman parte fases diferentes. Por ejemplo, nos dice que la temperatura en la que están en equilibrio el agua sólida, líquida y gaseosa ($C = 1$, $F = 3$, $V = 0$) es fijo a una temperatura y presión dadas. Pero también nos dice que el punto de fusión de una disolución salina ($C = 2$, $F = 3$, $V = 1$) no es fijo, a menos que se especifique la composición; luego hay una variable independiente. Si fijamos ésta, las otras (temperatura y presión) son fijas. El número de variables V es llamado frecuentemente el número de *grados de libertad* del sistema.

Compuestos en aleaciones. En la solución ideal que se acaba de exponer, las condiciones que existían eran: *(a)* que no se formara ningún compuesto cristalino estable de ninguna combinación fija entre los componentes, y *(b)* que ninguno de los componentes fuera capaz de penetrar en el cristal del otro para formar soluciones sólidas. Consideremos ahora el caso en que se formen compuestos intermedios, pero no soluciones sólidas. Si se funden juntos magnesio y cinc, hallamos que

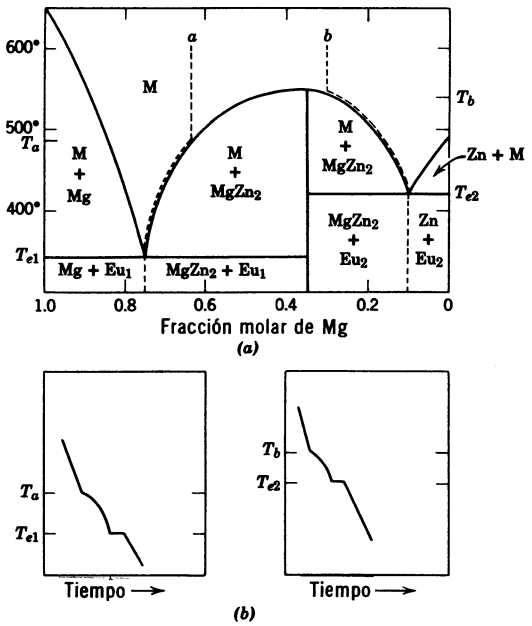


Fig. 11. *(a)* Diagrama de fases simplificado para Mg-Zn (Ref. 6); *(b)* curvas de enfriamiento. (Basados principalmente en datos del *Constitution of Binary Alloys*, por Max Hansen, publicado por McGraw-Hill Book Co., Nueva York, 1958. Impreso con permiso del editor.)

se puede formar una red cristalina con la proporción de Mg a Zn dada por la fórmula específica $MgZn_2$. En la fig. 11 se muestra el diagrama de fases. Imagínese que el diagrama se divide a la mitad en $x_{Mg} = 0.33$; entonces tanto la porción izquierda como la derecha del diagrama original parecen diagramas de solubilidad ideal. En muchos casos de formación de compuestos, estos diagramas separados son dados por la ecuación ideal que relaciona x y $1/T$. El compartamiento del compuesto aleación puede, por lo tanto, predecirse cuantitativamente con la ecuación termodinámica.

Considérese ahora lo que ocurre cuando se enfrían mezclas fundidas correspondientes a a y b en la fig. 11. Para la composición a, tenemos el material fundido considerando que la temperatura es superior a T_a. A la temperatura T_a empieza a cristalizar un compuesto sólido con una composición $MgZn_2$ y el material fundido se hace más rico en Mg. A cualquier temperatura entre T_a y T_{e1} esta aleación contendrá material fundido y sólido $MgZn_2$; el cambio de composición del material fundido se indica por la línea punteada. En T_{e1} el material fundido tiene la composición del eutéctico Eu_1 y, si se enfría por debajo de esta temperatura, se forman cristales $MgZn_2$ y de Mg mezclados en proporciones eutécticas, junto con el sólido $MgZn_2$ que ya está presente. En la fig. 11*b* se muestran dos curvas de enfriamiento para este diagrama de fases.

Disoluciones parcialmente sólidas. Frecuentemente se encuentra que cuando los átomos de los dos componentes de una disolución son más o menos similares hay solución sólida, es decir, hay penetración de una red cristalina en la otra. Un ejemplo de esta disolución parcialmente sólida es el sistema Bi-Sn; los átomos de bismuto penetrarán en el estado cristalino y sustituirán hasta el 12% de los átomos de estaño, con lo que la composición del sólido es sólo 88% de Sn. El diagrama de fase para el Bi y el Sn está dado en la fig. 12. Esto muestra que, a la temperatura de 155° C, es posible sustituir los átomos de Sn en la red cristalina del Sn por átomos de Bi hasta el 10 por ciento de átomos de Bi. Después de este punto, el Bi, en exceso, funde algo de la aleación y comienza a formar líquido. Este es, en consecuencia, un caso de *disolución sólida limitada.* Tal aleación es una disolución, en el sentido de que el porcentaje de Bi puede variar en forma continua desde 0 hasta 10%; pero aún es una verdadera red cristalina con algunos átomos de Sn desplazados por átomos de Bi que ocupan los lugares correspondientes en la red del cristal.

Ahora considérese lo que pasará a medida que se enfrían los materiales fundidos de composición a, b y c indicados en la fig. 12. Las curvas de enfriamiento se muestran en la fig. 13. El punto a es el más simple: para $T > a_1$, tenemos el material fundido; para $a_2 < T < a_1$, encontramos que el material fundido está en equilibrio con el bismuto cristalino; en $T = a_2$, la composición es la de la mezcla eutéctica; y más abajo de a_2 encontramos la mezcla eutéctica sólida y cristales de bismuto. El aspecto nuevo de este caso es que para $T < a_2$ el sólido no está formado por cristales de bismuto y cristales de estaño, sino por cristales de bismuto puro y cristales de estaño con algo de bismuto disuelto. Más aún, la composición de la disolución sólida estaño-bismuto varía a medida que la temperatura baja de a_2.

Este hecho se refleja (en principio) en la curva de *enfriamiento*. Si estuviéramos enfriando una mezcla de cristales de bismuto y de estaño-bismuto y la composición de cada uno se mantuviera fija, la curva de enfriamiento por debajo de a_2, sería una línea recta, justamente como está en la fig. 11. Como el bismuto precipita de la disolución sólida estaño-bismuto y con este cambio está relacionada una cantidad de calor, si se mantiene el equilibrio, la curva de enfriamiento por debajo de a_2 no es completamente lineal. (En la práctica, el equilibrio en los sólidos es tan lento que esto no se lograría a menos que el enfriamiento fuera muy lento.)

A medida que enfriamos la aleación b, cuando $T = b_1$, empieza a aparecer un sólido. El sólido en equilibrio con el material fundido no es estaño puro, sino una disolución sólida de bismuto en estaño. La composición de la disolución sólida (línea llena c_2f) en equilibrio con el material fundido (línea llena b_1e) se hace más rica en bismuto a medida que la temperatura se baja a b_2, donde la totalidad del material fundido solidifica para formar la mezcla eutéctica sólida junto con la disolución sólida bismuto-estaño. A medida que la temperatura baja de b_2, la disolución sólida bismuto-estaño se hace más rica en estaño; y si la temperatura se baja a b_3, el sólido en equilibrio está formado por cristales de estaño puro y de bismuto puro. Este comportamiento se representa en la curva de enfriamiento en la fig. 13*b*.

El caso más complicado se observa en la aleación c. Cuando enfriamos el material fundido a c_1, se forma una disolución sólida estaño-bismuto. Con enfriamiento posterior, la disolución sólida se hace más rica en bismuto y finalmente en c_2 no queda material fundido; toda la aleación está en la forma de una solución sólida que sólo se enfría si hay un enfriamiento posterior a c_3, pero por debajo de c_3 se comienzan a formar cristales de bismuto puro y la solución sólida se hace más rica en estaño. Cuando $T = c_4$, tenemos una mezcla de cristales de estaño puro y cristales de bismuto puro.

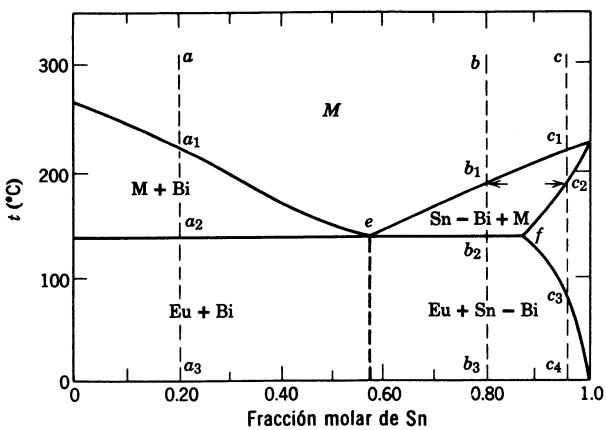


Fig. 12. Diagrama de fases simplificado para Sn-Bi (Ref. 6). (Basado principalmente en los datos del *Constitution of Binary Alloys* por Max Hansen, publicado por McGraw-Hill Book, Company, Nueva York, 1958. Impreso con el permiso del editor.)

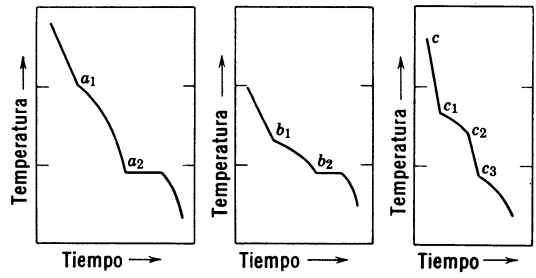


Fig. 13. Curvas de enfriamiento de Sn-Bi.

La curva de enfriamiento de la fig. 13*c* refleja estos cambios. Por encima de c_1 estamos sólo enfriando el material fundido, así que encontramos una línea recta. Entre c_1 y c_2, lentamente se forma la solución sólida, y obtenemos una línea curva. En c_2 todo el material fundido es sólido; esto ocurre sin congelamiento isotérmico del material fundido, de modo que aquí la curva no es horizontal. Desde c_2 a c_3, simplemente estamos enfriando una disolución sólida, y como no ocurre ningún cambio de fase, se encuentra una línea recta. Por debajo de c_3, el bismuto precipita de modo que la curva de enfriamiento es otra vez no lineal debido al calor absorbido como resultado de este cambio de fase.

Solución parcialmente sólida con formación de un compuesto. Hay muchos casos en que se encuentran ambos tipos de desviación de los sistemas ideales. Uno de los más importantes es el sistema Cu-Zn, que se muestra en la fig. 14. Como se puede ver, hay posibilidades de que se formen muchas aleaciones de diferente com-

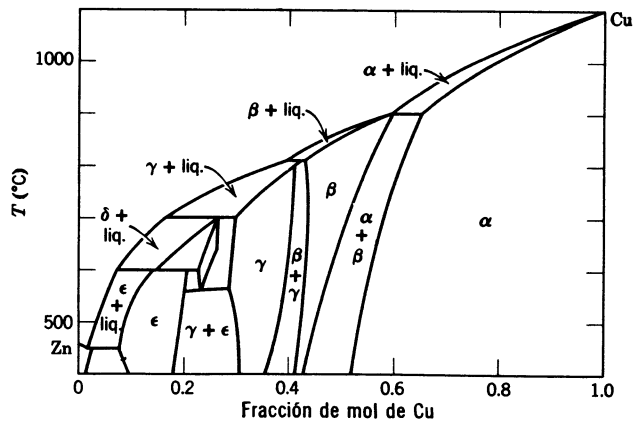


Fig. 14. Diagrama de fases simplificado para disolución parcialmente sólida Zn-Cu con formación de un compuesto (Ref. 6). Esta figura y la fig. 15 se basan principalmente en datos del *Constitution of Binary Alloys*, por Max Hansen, publicado por McGraw-Hill Book Co., Nueva York, 1958. Impreso con permiso del editor.

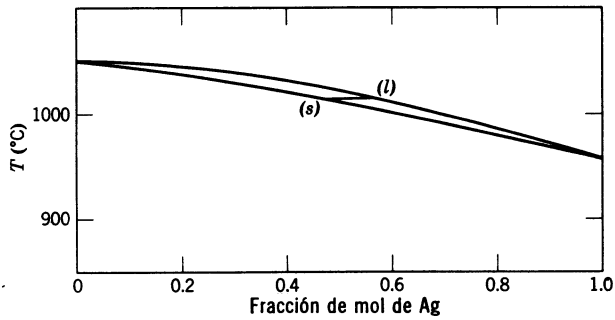


Fig. 15. Sistema Au-Ag disolución sólida completamente ideal (Ref. 6). Nota: A cualquier temperatura como las mostradas por la línea horizontal cerca del centro de la figura la curva (*s*) da la composición del sólido, y la curva (*l*) la composición del líquido que está en equilibrio entre sí a esa temperatura.

posición a partir de estos elementos químicos. En general, los elementos se conocen como bronces y tienen una gran importancia industrial.

Disolución sólida ideal. Por un lado hemos considerado sistemas como el Bi-Cd, en que ni la red del Bi ni la del Cd permitían un reemplazamiento apreciable de sus átomos por los del vecino. Por otro lado, hay sistemas como el Au-Ag en que es posible una sustitución continua desde el Au puro hasta la Ag pura sin ninguna interrupción. Estos dos átomos son bastante similares en tamaño y en carácter, de tal manera que uno puede sustituir al otro en el tipo común de red cristalina y pueden formarse aleaciones de cualquier composición desde oro puro hasta plata pura. La gráfica se muestra en la fig. 15. La red cristalina tiene una estructura de empacamiento cúbica densa. Estas aleaciones son usadas ampliamente en joyería y frecuentemente se les agrega algo de cobre.

Composición y propiedades. Hay muchas aleaciones en que un pequeño porcentaje de un segundo componente tiene un efecto muy apreciable en las propiedades, tales como conductividad eléctrica y resistencia a la tensión. En las aleaciones comúnmente llamadas aceros, la dureza y la resistencia del hierro son altamente afectadas por otros componentes. La adición de 12 a 14% de Mn produce un acero especialmente duro; alrededor de 0.15% de vanadio con 5 a 10% de cromo produce un acero fuerte que tiene una elasticidad poco común, 18% de Cr + 8% de Ni da al acero una resistencia especial a la corrosión y es algunas veces llamado *acero inoxidable*. Casi todos los aceros contienen 0.1 a 1.5% de carbono.

El efecto de los constituyentes de las aleaciones en las propiedades tales como dureza, resistencia a la corrosión y ductilidad se explica basándose en la modificación de la estructura electrónica, aunque todavía la teoría es cualitativa y *ad hoc* más que de predicción. Por otra parte, se encuentra que cantidades mínimas de impurezas modifican los metales profundamente. Por ejemplo, el hierro verdaderamente puro, libre de gases, es un metal argentino que no se corroe en años; mucho

más dúctil y con mayor resistencia a la tensión, mucho más alta que el hierro "puro" ordinario que contiene indicios (partes por millón) de varias impurezas y de gases disueltos. Es interesante preguntar por qué estas cantidades tan pequeñas de componentes agregados pueden producir efectos tan marcados en las propiedades de la aleación.

Hay a la fecha evidencias claras de muchas fuentes, tales como estudios de rayos X y microdiagramas electrónicos, de que todos los cristales de tamaño macroscópico tienen fallas en la red cristalina, llamadas dislocaciones. Cuando un cristal crece, el depósito de átomos adicionales, iones o moléculas es controlado por muchos factores. En general, el porqué los átomos se agregan como lo hacen a un cristal metálico en crecimiento se debe a que en estas posiciones dejan el sistema con una energía mínima. Del mismo modo que un sistema químico tiende a tomar la posición de una energía libre mínima, así los átomos que se van agregando al cristal en crecimiento buscan el mínimo de energía libre. Con frecuencia se presentan *dislocaciones* en el interior del cristal, probablemente por una combinación de influencias que no favorecen el crecimiento regular. Estas dislocaciones pueden ser regiones débiles en la red cristalina. Si hubiera una tendencia por parte de los componentes agregados a provocar el desarrollo de estas regiones, podría producirse un gran efecto con un porcentaje pequeño. Una cadena es sólo tan fuerte como lo es su eslabón más débil; de igual manera, un cristal puede ser sólo tan fuerte como lo son sus uniones más débiles (dislocaciones) y un componente que ocasione dislocaciones puede tener un gran efecto sobre su fuerza.

MOLECULAS DEFICIENTES EN ELECTRONES.

El concepto de un electrón fuera de lugar (muy parecido al de un metal) ha sido aplicado recientemente a moléculas deficientes en electrones. Para ver cómo se ha desarrollado esta idea, recuérdense primero algunas de las propiedades del enlace covalente normal. La fig. 16 muestra primero las fórmulas con electrones punteados para los tres compuestos conocidos, agua, peróxido de hidrógeno y amoníaco. El par de electrones que forman la ligadura covalente se indica en la forma convencional por un par de puntos. Justamente debajo de estas formas estructurales, se anota el número de átomos en cada compuesto (N_a). En la segunda línea abajo, se anota el número de ligaduras (N_b). El número de enlaces siempre es uno menos que el de átomos. Cuando están unidos a un número de átomos por enlaces en los que cada ligadura une dos átomos, el número de enlaces requerido es siempre uno menos que el de átomos; no estamos uniendo los átomos de los extremos de la cadena. Si tomamos seis átomos y los unimos para formar un círculo, entonces, por supuesto, el número de enlaces es el mismo que el de átomos. Por el momento se omite la consideración de los compuestos cíclicos y se piensa en términos de compuestos de cadena abierta o compuestos como el amoníaco. Como hay dos electrones en cada enlace, el número de electrones requerido para formar dichas ligaduras será el doble del de aquéllas. Por lo tanto, el número de electrones requerido se relaciona con el número de átomos por la fórmula mostrada en la fig. 16*b*.

El boro, el primer miembro del grupo III, tiene tres electrones asequibles en la capa externa para formar enlaces. Si formamos un compuesto del boro con el hidrógeno, esperamos que tres átomos de hidrógeno se unan con uno de boro, para formar el compuesto BH_3. La evidencia experimental muestra que este compuesto del boro tiene una fórmula más completa: B_2H_6. No hay suficientes electrones para formar el número de ligaduras esperado con las bases de la ecuación que se acaba de dar $N_e = 2(N_a - 1)$. Como se puede ver en la parte izquierda del diagrama de la fig. 16*d*, no hay electrones que queden para formar una ligadura entre los dos átomos de boro si asignamos el número normal de dos electrones a cada una

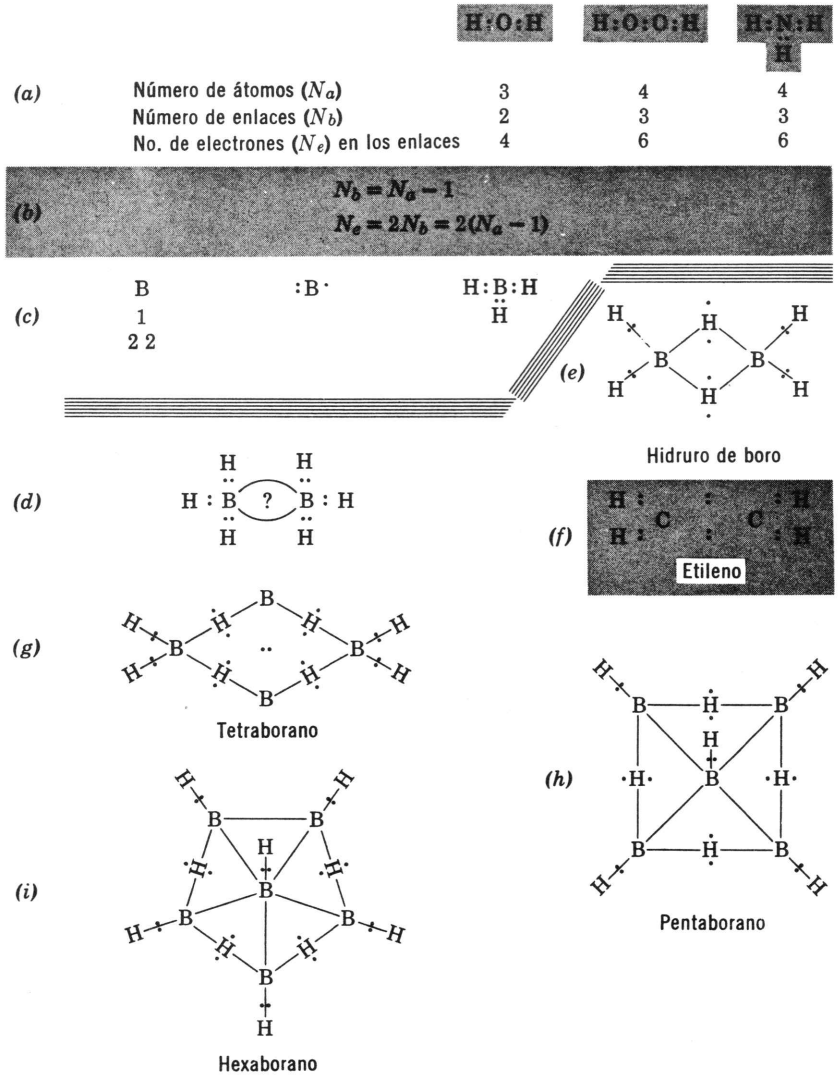


Fig. 16. Moléculas deficientes en electrones, según W. N. Lipscomb. Nota: En las figuras *g*, *h* e *i*, los anillos centrales están doblados. En las figs. *h* e *i* el B central está arriba del anillo.

de las ligaduras covalentes entre los átomos de boro y los de hidrógeno. Entonces, ¿cómo están unidos estos átomos de boro?

Para contestar esta pregunta en términos de ondas electrónicas, tenemos que desarrollar un concepto más amplio de la ligadura covalente, una representación que incluya no sólo un enlace con un par electrónico entre dos átomos, sino una ligadura electrónica que pueda abarcar *más* de dos átomos. Como hemos visto en el razonamiento anterior, este concepto más amplio ha resultado forzado por las consideraciones de la naturaleza de las fuerzas en las redes cristalinas metálicas, tales como aquéllas encontradas en los elementos de los tres primeros grupos de la tabla periódica. También hemos visto que el compartimiento de las ligaduras en el anillo hexagonal de átomos de carbono encontrado en el benceno, también apoya el que puede haber ligaduras de un electrón que pueden abarcar más de dos átomos. ¿Puede explicarse el caso del B_2H_6 en términos de enlaces con ondas electrónicas extendidas? Si admitimos la posibilidad de tales ligaduras, entonces podemos escribir una fórmula para este compuesto como la que se muestra en la fig. 16*e*. En este caso, la nube del par de electrones se desparrama y envuelve un átomo de boro en cada extremo; incrustado en cada par de electrones hay un átomo de hidrógeno cargado positivamente. De este modo la onda del par de electrones dispersos con un protón en el centro, forma un puente de hidrógeno entre los dos átomos de boro. Como hay dos núcleos de hidrógeno, tenemos dos puentes entre los átomos de boro, como se muestra en la figura. Por repulsión entre las cargas positivas en los dos núcleos de hidrógeno, los puentes se flexionaron alejándose uno del otro en la mitad, de modo que tenemos dos ondas electrónicas localizadas más o menos, como se sugiere en la fig. 16.

Esta estructura de puente se confirma por evidencias muy diversas. Las bandas de absorción que se han observado para este compuesto en el infrarrojo corresponden muy de cerca a aquéllas encontradas en el espectro del etileno; y, como se puede ver en la fórmula estructural del etileno (fig. 16*f*), hay un parecido notable con esta fórmula propuesta para el hidruro de boro, la única diferencia está en que los dos enlaces formados por el par de electrones en el etileno no tienen átomos de hidrógeno en el centro. Sin embargo, la geometría para los dos compuestos es esencialmente la misma y, por lo tanto, cabría esperar que las bandas en el infrarojo tuvieran estructuras similares. Esta idea ha sido confirmada por otras fuentes. Pitzer ha propuesto el nombre de "doble enlace protonado" para este tipo de enlace en donde se tienen dos ondas de un par de electrones, con un protón cada una en su centro y abarcando otro átomo en cada extremo. Por lo tanto, la diferencia esencial entre este tipo de onda electrónica y el doble enlace normal está en el hecho de que cada una de estas ondas abarca tres átomos, en lugar de dos, como en el enlace covalente normal.

Originalmente se pensó que los protones no estarían completamente protegidos por este tipo de ondas con tres centros y, por lo tanto, estos deberían tener un carácter ácido; sin embargo, esto no se presenta en la química del hidruro de boro. Se ha propuesto un tratamiento más detallado de esta estructura que lleva a los orbitales moleculares indicados a grandes rasgos en la fig. 17. Aquí se presenta un

orbital atómico típico de un centro (fig. 17*a*), un orbital típico de dos centros, como se encuentra en el enlace covalente entre dos átomos de hidrógeno (fig. 17*b*), y un orbital típico de tres centros que puede explicar la naturaleza del enlace entre los átomos de boro en el B_2H_6 (fig. 17*c*).

La evidencia más convincente sobre lo correcto de esta interpretación proviene de su extensión a los hidruros de boro de mayor peso molecular, B_6H_{10}, B_4H_{10}, B_5H_9 y B_5H_{11}. Aquí la estructura puede explicarse también en términos de enlaces con centros múltiples como se ilustra en la fig. 16. La misma idea ha sido aplicada al monocloruro de boro, B_4Cl_4, donde los átomos de boro se localizan en los vértices de un tetraedro con un átomo de cloro unido a cada vértice. Nuevamente, no hay suficientes electrones para explicar esta molécula en términos de enlaces normales covalentes de dos centros.

Hay otras moléculas que contienen átomos de los primeros tres grupos de la tabla periódica, que son también deficientes en electrones. El Al_2Me_6 es un ejemplo y también el $(BeMe_2)_n$, en donde el símbolo Me representa al radical metilo, CH_3—. Hay una posibilidad de que ciertas especies de moléculas que contienen carbono puedan ser miembros de esta clase general de compuestos. Por ejemplo, el ion CH_5^+ ha sido identificado y puede tener una configuración bipiramidal. El catión propilo, usualmente considerado como $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2^+$, en realidad puede no ser una cadena recta, sino una molécula de ciclopropano, donde están unidos dos átomos de carbono por una ligadura protonada de tres centros. Puede ser que con el radical isobutilo, C_4H_9, se forme una especie de estructura bipiramidal.

Además de su interés como compuestos químicos poco comunes, estas moléculas ilustran el hecho de que la ligadura localizada de un par electrónico, así como la "regla del octeto" sirve como una buena regla de trabajo, pero no se puede aplicar a todos los compuestos. Una nube electrónica puede dispersarse para cubrir uno, dos, seis o aun 10^{20} átomos; por lo tanto, la representación de un enlace como un par localizado de electrones enlazando sólo dos átomos, es una aproximación limitada.

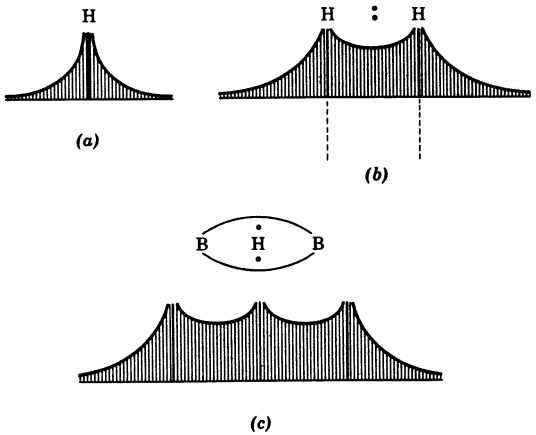


Fig. 17. Patrones de onda en los hidruros de boro.

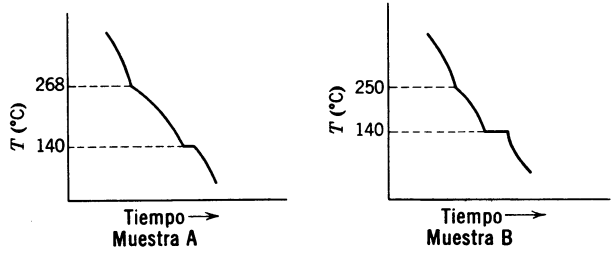
Si aceptamos el concepto de un electrón como una onda, y se piensa en el electrón como una nube deformable de electricidad, entonces los orbitales de uno, dos, seis y un millón de átomos difieren sólo en el grado de difusión de la nube electrónica. Este punto de vista nos da el concepto más satisfactorio y asequible por el momento, para coordinar todos los aspectos de las ligaduras químicas.

PROBLEMAS

1. Un material fundido, que contiene 20% en moles de Bi y 80% en moles de Cd se enfría hasta un poco más arriba de la temperatura eutéctica. ¿Cuál es la composición del material fundido?

2. Una muestra de 10 g de aleación bismuto-cadmio se funde y enfría hasta un poco más arriba de la temperatura eutéctica. El peso del sólido presente es de 3 g. ¿Qué puede decirse acerca de la composición de la muestra original? *Resp.* 72% molar Cd o 42% molar Cd.

***3.** Un químico prepara dos muestras de bismuto supuestamente puro. Las curvas de enfriamiento de las muestras A y B se dan en seguida:



(a) Si la única impureza posible es Cd, ¿cuál es la más pura? ¿Por qué?

(b) El calor de fusión del bismuto es 2 550 cal/átomo. Si la impureza forma una solución ideal con el cadmio, ¿cuál es la composición de A y B? *Resp.* B es 91% molar en Bi.

(c) De acuerdo con estas curvas ¿es posible que el cadmio sea verdaderamente la impureza? ¿Por qué?

***4.** Se obtuvieron curvas de enfriamiento en una aleación de A y B. Los datos que se obtuvieron se dan en la siguiente tabla. Por una ruptura gradual en la curva indicamos uno de los tipos vistos en T_1 en la fig. 10*c*. Constrúyase un diagrama de fases, composición-temperatura, lógico para este sistema.

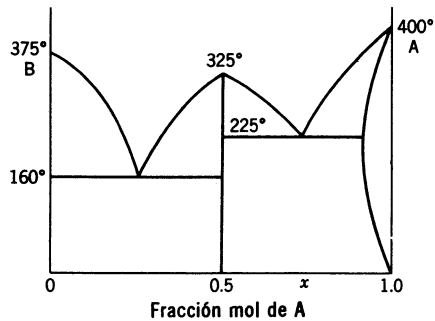
% en moles	Ruptura brusca en la curva de enfriamiento a	Ruptura gradual en la curva de enfriamiento a
0	200°	none
10	100°	170°
20	100°	130°
30	100°	none
40	100°	175°
50	250°	none
60	50°	150°
70	50°	none
80	50°	125°
90	50°	250°
100	300°	

5. ¿Cómo se procedería si se tiene una aleación de bismuto-cadmio que contiene 10% molar en cadmio y se desea obtener de ésta una muestra pura de bismuto cristalino?

6. Actualmente se está usando la fusión por zonas para purificar metales. En este procedimiento se coloca un calentador en un extremo de la barra y el metal se calienta sólo hasta fundirse. El calentador se mueve lentamente a lo largo de la barra, de modo que en él se funda el metal, pero enfrente y en la parte posterior del calentador el metal está sólido. En este procedimiento las impurezas se acumulan en la zona fundida, y en la parte posterior del calentador el metal se purifica. Explíquese cómo trabajaría este sistema para bismuto que contuviera 1% en átomos de cadmio. ¿Cuál sería la temperatura ideal para purificar este metal? (Ver el problema 3*b*.)

Resp. Comiéncese a 269°C y déjese bajar la temperatura a medida que las impurezas se concentran.

7. Dado el diagrama de fases que se muestra en la figura para el sistema A-B,



(a) Márquese cada región del diagrama para mostrar qué fases están presentes.

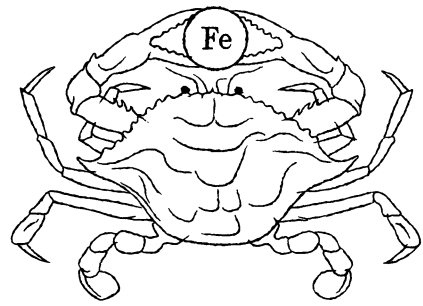
(b) Bosquéjense las curvas de enfriamiento para un material fundido que contenga 0% de A, 10% de A, 25% de A, 40% de A, 50% de A, 60% de A, 80% de A. Indíquese el origen de cualquier irregularidad en las curvas de enfriamiento.

(c) ¿Qué sería más fácil de purificar por la fusión por zonas, A o B?

(d) En el caso menos favorable, ¿sería de alguna utilidad la fusión por zonas?

25

Iones complejos



Las reacciones en las disoluciones acuosas lo son de iones complejos. Por ejemplo, una disolución de cloruro férrico, es, en realidad, una disolución que contiene iones férrico hidratados, iones cloruro y una variedad de complejos formados por los iones férrico y iones cloruro, como sigue:

$$FeCl^{+2},\quad FeCl_2^{+},\quad FeCl_3,\quad FeCl_4^{-},\quad FeCl_5^{-2},\quad \text{y}\quad FeCl_6^{-3}$$

Además, como los iones cloruro y férrico tienen unida una esfera de hidratación, aun éstos son iones complejos. Por lo tanto, para entender las reacciones del cloruro férrico, debemos interpretar los factores que determinan la estructura y reactividad de los iones complejos.

COMPLEJOS ACUOSOS

Iones acuosos. La ecuación

$$NaCl(s) \rightleftarrows Na^+(aq.) + Cl^-(aq.)$$

que es usada para describir el equilibrio entre el cloruro de sodio sólido y el disuelto, es una simplificación, en la que (aq.) indica la esfera de hidratación que rodea a cada ion. Una anotación más detallada es

$$Na^+(aq.) = Na^+(H_2O)_n \quad \text{y} \quad Cl^-(aq.) = Cl^-(H_2O)_n$$

que indica que las moléculas de agua en la esfera de hidratación de un ion son diferentes a las otras moléculas de agua. El número promedio de moléculas de agua en una esfera de hidratación, n, se determina, en primer lugar, por el tamaño del catión. El ion litio retiene cuatro moléculas en la esfera de hidratación estando firmemente unida cada una de ellas; en cambio, el ion cesio retiene ocho moléculas de agua, pero cada una de éstas está débilmente unida.

El agua de hidratación está en equilibrio dinámico con el agua del disolvente y, a este respecto, los iones acuosos son como otros iones complejos. Si la esfera de hidratación de un ion sodio contiene seis moléculas de agua, expresamos el equilibrio como sigue:

$$Na(H_2O)_6^+ \rightleftarrows Na(H_2O)_5^+ + H_2O \text{ (solvente)}$$
$$Na(H_2O)_5^+ \rightleftarrows Na(H_2O)_4^+ + H_2O \text{ (solvente)}$$

etc.

Este equilibrio no se establece instantáneamente; comprende un proceso de velocidad, que depende de la estructura electrónica del catión. Algunos complejos acuosos son de vida tan corta como los racimos de moléculas de los gases no ideales; otros son de vida tan larga, que hay muy poco intercambio entre las moléculas de agua de la esfera de hidratación y las moléculas de agua del disolvente. Los estudios con marcadores y otras técnicas muestran que el tiempo requerido para el intercambio entre las moléculas de agua del disolvente y aquéllas de la esfera de hidratación varía desde microsegundos hasta semanas.

Como los iones acuosos son una especie química, es posible calcular las energías de unión entre las moléculas de agua y los iones. Un ion gaseoso de sodio se disuelve en el agua con desprendimiento de energía, esto es:

$$Na^+(g) + 6H_2O(aq.) \rightleftarrows Na(H_2O)_6^+(aq.) \qquad \Delta H = -100 \text{ kcal}$$

Por lo tanto, para cada enlace agua-sodio, la energía de enlace promedio † es alrededor de 100% kcal. Comparado con otras energías de enlace este valor es pequeño; por ejemplo, la energía del enlace OH es alrededor de 110 kcal.

Con un aumento de carga y una disminución del tamaño del catión, la energía de hidratación aumenta. Para los iones aluminio,

$$Al^{+3}(g) + 6H_2O(aq.) \rightleftarrows Al(H_2O)_6^{+3}(aq.) \qquad \Delta H = -1100 \text{ kcal}$$

que corresponde a una energía de enlace † cercana a 200 kcal. Con tal energía de enlace, los electrones se concentran entre los átomos de aluminio y de oxígeno. Este desplazamiento de electrones hace al átomo de hidrógeno más positivo que en el agua normal y provoca una repulsión del protón por el ion aluminio cargado positivamente y un debilitamiento del enlace OH; por lo tanto, ocurre la siguiente hidrólisis:

$$(H_2O)_5\overset{+3}{Al}:\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}:H \rightleftarrows (H_2O)_5Al:\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}:^{+2} + H^+$$

Este es un modo de explicar por qué las disoluciones que contienen sales de aluminio se hidrolizan para dar disoluciones ácidas, mientras que las disoluciones

† Estas no son energías de enlace verdaderas, ya que no todas las especies se hallan en el estado gaseoso. Para comparaciones cualitativas esto tiene poca importancia.

TABLA 1. Hidratos típicos

$BeCl_2 \cdot 4H_2O$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
$Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$	

de sales de sodio (para las cuales la energía de hidratación del catión es baja) no se hidrolizan, sino que dan disoluciones neutras.

Hidratos. Durante la evaporación de una disolución que contiene cloruro de sodio disuelto, la cubierta de hidratación alrededor del ion sodio desaparece antes de que se forme el cloruro de sodio sólido. Para cationes doble y triplemente cargados, sin embargo, la capa de hidratación está firmemente ligada, y la cristalización de una disolución acuosa proporciona un sólido, que contiene iones hidratados; tales sólidos se llaman *hidratos*. En la tabla 1 se da una lista de ejemplos de hidratos cristalinos. Para iones pequeños tales como el berilio, la capa de hidratación tiene cuatro moléculas de agua; por lo tanto, la sal sólida correspondiente contiene cuatro moléculas de agua unidas a cada catión. A medida que aumenta el tamaño del catión, el número de coordinación aumenta; los cationes como el aluminio forman sales que contienen seis moléculas de agua por catión; los cationes aún más grandes, como el neodimio, forman sales que contienen nueve moléculas de agua por catión.

A pesar de que el agua se asocia generalmente con los cationes en los hidratos cristalinos, muchos sulfatos forman hidratos en los cuales están asociadas una o más moléculas con el anión. El sulfato de magnesio es un ejemplo típico de esa clase, que contiene siete moléculas de agua de hidratación: seis de éstas asociadas con el catión; y la séptima con el anión.

Existe una clase de compuestos llamados *alumbres* de fórmula general $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ en donde M^{I} es un catión monopositivo, (v. gr. K^+, NH_4^+) y M^{III} es un ion tripositivo (v. gr., Al^{+3}, Fe^{+3}, Cr^{+3}). Cada catión posee su propia capa de hidratación y el hidrato resultante contiene doce moléculas de agua.†

IONES COMPLEJOS

Formación de iones complejos. La formación de un ion complejo implica una competencia entre las moléculas de agua en la capa de hidratación y el agente que forma el complejo (v. gr., NH_3). Por lo tanto, si el agua de hidratación está firmemente unida por el ion localizado en el centro, el complejo acuoso persiste y no se forma ningún ion complejo; por otra parte, si el agente que forma com-

† Todos los alumbres tienen la misma estructura cristalina. A los diferentes compuestos con la misma estructura cristalina se les llama series *isomorfas*. La existencia de tales series sugiere que todos los iones M^{I} (y también todos los iones M_{III}) son similares químicamente.

plejo (también llamado *ligando)* forma un enlace más fuerte con el ion central, el resultado es la formación de un ion complejo. Una competencia de este tipo está ejemplificada por la ecuación

$$Zn(H_2O)_4^{+2} + 4NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_4^{+2} + 4H_2O$$

Como el agua está unida al ion cinc por donación de electrones no compartidos en el átomo de oxígeno y, además, las moléculas de amoniaco están unidas al ion cinc por donación de los electrones no compartidos en el átomo de nitrógeno, podemos afirmar que la formación de un ion complejo es una reacción de ácido-base del tipo de Lewis. En este lenguaje, la reacción entre el complejo acuoso del cinc y el amoniaco comprende el desplazamiento de la base débil, agua, por una base más fuerte, amoniaco. A pesar de que esta nomenclatura es útil para propósitos de clasificación, no nos permite predecir resultados en forma inequívoca. La dificultad está en que la basicidad de un compuesto, según Lewis, depende del ácido. Por ejemplo, podemos esperar que el amoniaco desplace siempre al agua de la capa de hidratación, ya que el amoniaco es una base más fuerte en las reacciones en que toman parte protones. Sin embargo, es un hecho que esto no siempre es cierto; por ejemplo, los metales alcalinos y los cationes alcalinotérreos no forman complejos con el amoniaco en disoluciones acuosas. La aproximación de Lewis en la formación de complejos es útil sólo cuando los cationes (ácidos) son de estructura similar.

Iones complejos de los elementos del cuarto período. La tendencia de los cationes a formar complejos con varios ligandos, depende tanto de los detalles de la estructura atómica de los cationes individuales, que es difícil hacer generalizaciones. Sin embargo, si revisamos los complejos formados por los iones en un período dado, se observa un patrón general. La tabla 2 resume la estabilidad de los complejos comunes de los elementos del cuarto período. Aquéllos que se designan como fuertes y medio-fuertes se forman fácilmente en disoluciones acuosas; aqué-

TABLA 2. Iones complejos de los elementos del cuarto período

	Oxígeno	Fluoruro	NH_3	Halogenuros	CN	CO
K	—	—		—	—	—
Ca	d	—	md	—	—	—
Sc	m	m	md	—	—	—
Ti	f	f	—	m	—	—
V	f	f	—	m	md	—
Cr	f	f	—	m	—	f
Mn	f	m	f	m	f	f
Fe	m	f	f	m	f	f
Co	m	m	f	m	f	f
Ni	m	m	f	m	f	f
Cu	m	—	f	m	f	—
Zn	f	d	d	f	f	—

f = fuerte; d = débil; m = medio fuerte; md = muy débil.

llos designados como débiles o muy débiles se forman sólo en poca cantidad en disoluciones acuosas.

En general, las estabilidades de los complejos indicados en la tabla 2 son paralelas a aquéllas encontradas para los miembros de los elementos del quinto y sexto períodos, en tanto que cationes con carga similar en el mismo grupo, tienden a formar complejos con los mismos ligandos. Así, los iones complejos del platino en el estado de oxidación +2 se parecen a aquéllos formados por el níquel. Por otra parte, los formados por el platino en el estado de oxidación +4 están más relacionados con los complejos del Fe^{+2}, ya que estos dos iones tienen estructuras electrónicas semejantes.

La estabilidad de los iones complejos de los halogenuros nos ofrece la tendencia más clara encontrada para complejos con cationes de metales de transición. Para los elementos más ligeros, los complejos con los halogenuros más ligeros son los más estables; para los elementos más pesados, el orden se invierte, es decir:

Orden de estabilidad para los elementos más livianos: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

Orden de estabilidad para los elementos más pesados: $I^- > Br^- > Cl^-$

COMPUESTOS DE COORDINACION

En los compuestos de coordinación, el catión o el anión es un ion complejo. La química de estos compuestos tomó solidez con los estudios de Werner a fines del siglo pasado. Basándose en las medidas de conductividad encontró que el compuesto $Co(NH_3)_6Cl_3$ se disocia en solución acuosa para dar cuatro iones. Cuando se calienta este compuesto lentamente por encima de 100°C, pierde una molécula de amoniaco para formar el nuevo compuesto, $Co(NH_3)_5Cl_3$. Este también se disocia en solución acuosa, pero da sólo tres iones. Werner postuló que el ion cobalto forma un complejo con seis grupos tan firmemente unidos que no se disocian en solución. Así, de acuerdo con él, estos dos compuestos establecen el siguiente equilibrio en disolución acuosa:

$$Co(NH_3)_6Cl_3 \rightleftarrows Co(NH_3)_6^{+3} + 3Cl^-$$
$$Co(NH_3)_5Cl_3 \rightleftarrows Co(NH_3)_5(Cl)^{+2} + 2Cl^-$$

El primer compuesto forma cuatro iones y el segundo forma sólo tres. Esta representación está apoyada por el hecho de que, si el nitrato de plata se añade a una disolución que contiene el primer compuesto, todo el cloruro precipita, mientras que en una disolución que contiene el segundo compuesto, sólo dos tercios del cloruro precipitan inmediatamente.

Se ha preparado toda la serie de compuestos de coordinación para los complejos del platino y el ion cloruro. Estos se muestran en la tabla 3. Los paréntesis indican las especies hexacoordinadas, que no se disocian en solución.

TABLA 3. Compuestos de coordinación

Compuestos	Número de iones en solución
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	5
$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	4
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	3
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	2
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	0
$K[Pt(NH_3)Cl_5]$	2
$K_2[PtCl_6]$	3

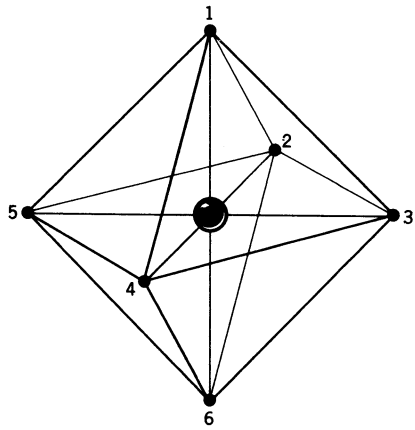
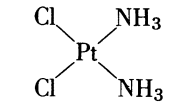


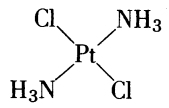
Fig. 1. Configuración octaédrica.

ESTEREOQUIMICA

El platino divalente forma complejos tetracoordinados, en los cuales el platino está en el centro de un cuadrado y los cuatro ligandos en las esquinas. Los compuestos del tipo PtX_4 y PtX_3Y se presentan sólo en una forma, pero el tipo PtX_2Y_2 aparece como dos isómeros. Los isómeros del $Pt(NH_3)_2Cl_2$ se representan así:



cis



trans

Las especies hexacoordinadas tienen la geometría indicada en la fig. 1. Considérense los compuestos de la tabla 3. ¿Para cuáles de éstos hay posibilidad de esteroisómeros? Los diferentes tipos de complejos son

$$[Pt(NH_3)_6]^{+4} - PtX_6 - (PtCl_6)^{-2}$$
$$[Pt(NH_3)_5Cl]^{+3} - PtXY_5 - [Pt(NH_3)Cl_5]^{-}$$
$$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{+2} - PtX_2Y_4 - [Pt(NH_3)_2Cl_4]$$
$$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+} - PtX_3Y_3 - [Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+}$$

Para el primero y segundo tipo cada especie forma sólo una molécula. El tercer tipo se presenta en forma de los dos isómeros indicados en la fig. 2; en uno de éstos los grupos X están tan apartados como es posible, y en el otro, están adyacentes. El cuarto tipo forma los dos isómeros representados en la fig. 3; en uno de éstos los grupos X se encuentran juntos y los Y también; en el otro isómero tienen una disposición alternada.

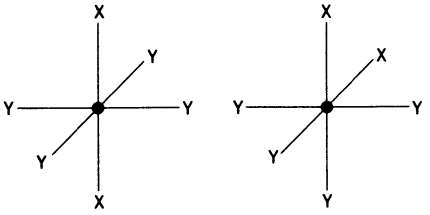


Fig. 2. Isómeros del complejo MX_2Y_4.

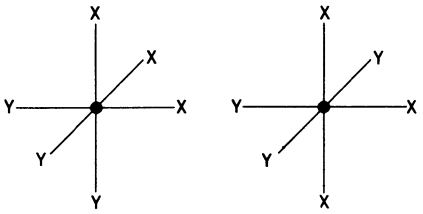
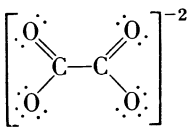
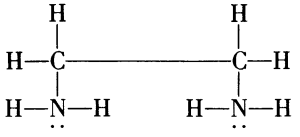


Fig. 3. Isómeros del complejo MX_3Y_3.

Formación de quelatantes. En los complejos que hemos mencionado hasta ahora, cada ligando contribuye con un par de electrones. Hay, sin embargo, ligandos que apartan más de un par de electrones; el ion oxalato y el grupo etilendiamina son ejemplos de éstos:



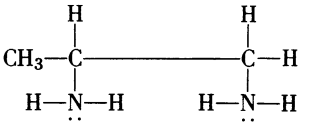
Ion oxalato = ox^{-2}



Etilendiamina = en

(Se pueden escribir varias formas que contribuyen al híbrido de resonancia para el ox^{-2}.) En estos agentes quelatantes cada uno de los grupos de pares de electrones no compartidos toma una de las posiciones octaédricas indicadas en la fig. 1. Como resultado, la hexacoordinación requerida por los cationes se satisface con *tres* de estos grupos. Tales grupos se llaman *bidentados*. Hoy en día, se conoce una amplia variedad de ligandos *polidentados* y existen complejos en que los ligandos son grupos tridentados, tetradentados y aun hexadentados.

Los grupos bidentados se presentan en dos variedades. Para cualquiera, el ion oxalato o la molécula de etilendiamina (donadores de pares de electrones) son equivalentes, en el sentido de que un donador tiene el mismo medio ambiente que el otro donador. Indicamos esto con el símbolo AA; se conocen también grupos bidentados en los cuales un par donador tiene diferentes átomos en sus inmediaciones que el otro par donador; un ejemplo de esto es la propilendiamina.



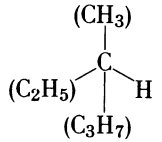
Indicamos esto con el símbolo AB.

Los isómeros posibles formados por grupos bidentados (también llamados agentes *quelatantes)* difieren si pertenecen al tipo AA o AB. Así, para un complejo cuadrado coplanar del tipo $Pt(AA)_2$, sólo se forma un tipo de molécula. Para el complejo con grupos no simétricos bidentados, $Pt(AB)_2$, hay dos isómeros posibles. En uno de éstos, los grupos AB están unidos con los grupos A en forma *cis;* en el otro los grupos AB están unidos con los grupos A en forma *trans.*

ISOMEROS OPTICOS

Algunos isómeros difieren en que son imágenes especulares. Estos se encontraron primero en química orgánica, pero en estudios recientes de compuestos complejos inorgánicos, se encontró que también pueden formar isómeros ópticos.

Los isómeros ópticos orgánicos existen siempre que hay cuatro grupos diferentes unidos al átomo de carbono. Considérese el compuesto siguiente:



un metano sustituido. Este y otros compuestos de este tipo pueden representarse por la fórmula no específica $C(x)\ (y)\ (z)\ (w)$. La distribución espacial se muestra en la fig. 4. Las figuras 4*a* y 4*b* muestran vistas diferentes de la misma molécula. Así, si giramos la fig. 4*b* como se indica, encontramos que las posicio-

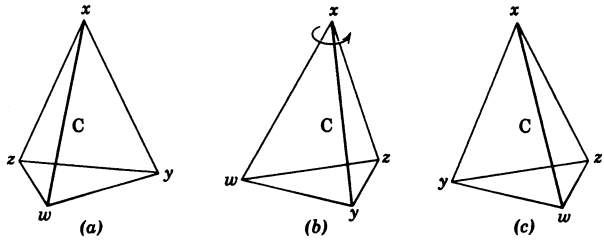


Fig. 4. Isómeros ópticos.

nes, *x*, *y*, *z* y *w* están de acuerdo con las de la fig. 4*a*. Dichas moléculas son empalmables; si colocamos (mentalmente) los átomos centrales en el mismo punto del espacio, podemos, con un giro apropiado, hacer que todos los grupos coincidan. La distribución mostrada en la fig. 4*c*, sin embargo, es la imagen especular de la fig. 4*a*. De la misma manera que ningún giro puede hacer que la mano derecha se sobreponga con la izquierda (éstas, ciertamente son imágenes especulares), ningún giro puede hacer que la fig. 4*a* se vea como la fig. 4*c*; las moléculas (*a*) y (*c*) no son superponibles. Por lo tanto, estas moléculas son diferentes; la molécula (*a*) es el *enantiomorfo* de la molécula (*c*).

Los isómeros ópticos difieren en reactividad química sólo si el otro reactivo es también ópticamente activo. Los isómeros tienen el mismo punto de fusión y el mismo punto de ebullición y, en general, las propiedades físicas son idénticas. La diferencia principal entre estas dos formas está en sus propiedades ópticas. [La luz polarizada es desviada a la izquierda por una forma (compuesto levórigo) y a la derecha por la otro (compuesto dextrógiro).]

Algunos compuestos inorgánicos hexacoordinados se presentan como isómeros ópticos, pero los compuestos tetracoordinados planares no.† Podemos apreciar esto con los dibujos de la fig. 5. Estas moléculas son imágenes en el espejo entre sí, pero son la misma molécula, si giramos hacia la derecha 180 grados alrededor del eje *z*-*x*, la posición de los cuatro grupos coincide. Por otra parte, esto no es cierto con moléculas hexacoordinadas. Por ejemplo, supongamos que tenemos un compuesto del tipo PtABCDEF. Esta, forma los dos compuestos, imágenes especulares indicadas en la fig. 6. No hay rotaciones que hagan que estos seis grupos coincidan; por lo tanto, las imágenes especulares son isómeros ópticos.

En los compuestos orgánicos se encuentran isómeros ópticos sólo cuando *todos* los grupos unidos son diferentes. Este no es necesariamente el caso de los com-

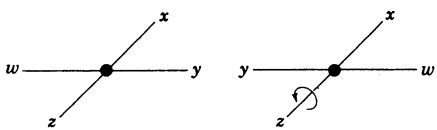


Fig. 5. Imágenes especulares.

† Las especies tetraédricas tetracoordinadas forman isómeros ópticos.

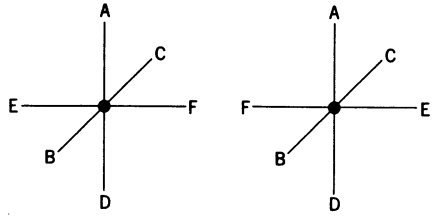


Fig. 6. Isómeros ópticos.

puestos hexacoordinados. Por ejemplo, aunque los grupos F, B y D (fig. 6) son iguales, la molécula aún forma isómeros ópticos.

Los isómeros ópticos son muy comunes en complejos con grupos bidentados. Por ejemplo, $Pt(C_2O_4)_2Cl_2$ tiene los dos isómeros ópticos mostrados en la fig. 7. Aun para compuestos en los que todos los ligandos bidentados son iguales, se presentan los isómeros ópticos. Así, para un ion complejo del tipo $Fe(C_2O_4)_3^{-3}$, encontramos los dos isómeros ópticos indicados en la fig. 8.

En una disolución que contiene $Fe(C_2O_4)_3^{-3}$, encontramos ambos isómeros ópticos. Como las dos formas tienen esencialmente las mismas propiedades, la separación de estas dos formas es difícil, pero el cambio de una forma a la otra se puede observar por cambios en las propiedades ópticas. Para fines de identificación, una forma se marca con *d* (por *dextro*, derecho) la otra se marca con *l* (por *levo*, izquierdo).

Una disolución que contiene moléculas *d* puras se transmuta con el tiempo para formar un número igual de moléculas *l* de modo que, eventualmente, la disolución contiene ambos isómeros *d* y *l*. A esta disolución se le da el nombre de *racémica*, a la formación de la misma se le llama *racemización;* a la separación de los isómeros se le nombra *resolución.*

Los estudios sobre velocidad de racemización han contribuido bastante a nuestro conocimiento sobre la estabilidad de los iones complejos. Por ejemplo, se ha encontrado que la forma *d* pura del $Fe(C_2O_4)_3^{-3}$ se racemiza pronto, mientras que el complejo correspondiente de cromo no. De esto, deducimos que las velocidades

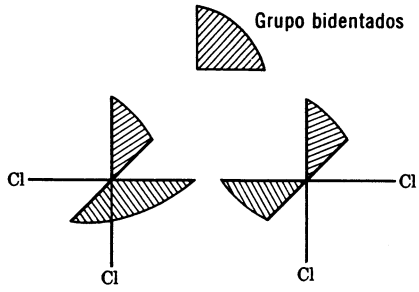


Fig. 7. Isómeros ópticos.

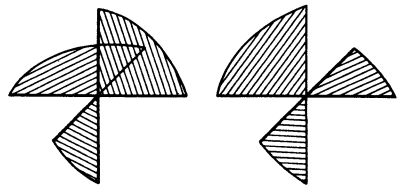


Fig. 8. Isómeros ópticos.

puestas en el equilibrio dinámico $Fe(C_2O_4)_3^{-3} \rightleftarrows Fe(C_2O_4)_2^{-} + (C_2O_4)^{-2}$ son grandes para el compuesto de hierro, pero pequeñas para el cromo. Así, el complejo de hierro es lábil, pero el complejo de cromo no lo es. (Esta conclusión incluye la suposición, que no siempre es cierta, de que el ión complejo se tiene que disociar parcialmente para convertirse de la forma *d* a la *l*.)

ESTRUCTURA ELECTRONICA

Los iones complejos a los que actualmente se les pone mucho interés, son los formados por los elementos en los que hay orbitales *d* asequibles en la capa más externa o en la anterior a ella. Se da un diagrama de éstos en la fig. 9. No se usan directamente para uniones, sino que se hibridizan con los orbitales *s* y *p* para formar híbridos d^2sp^3 y dsp^2. Los híbridos d^2sp^3 dan por resultado una estructura octaédrica; los híbridos dsp^2 originan una estructura coplanar. Ocasionalmente se forma una estructura tetraédrica en especies tetracoordinadas, por ejemplo, $Ni(CO)_4$, $Cu(CN)_3^{-3}$. Se cree que estas estructuras resultan de una hibridación sp^3.

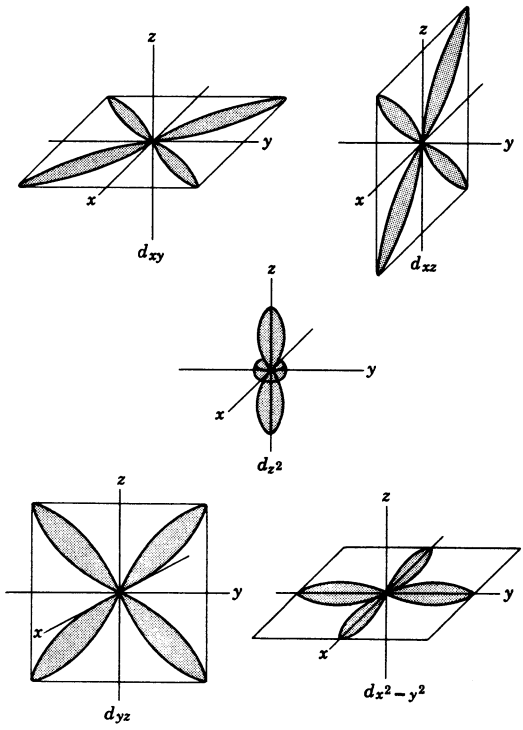


Fig. 9. Tipos de orbitales 3*d*.

Hibridación. Considérese el complejo hexacoordinado del Fe^{+3}. Un átomo gaseoso de hierro tiene la estructura de la médula del argón, más ocho electrones adicionales. Seis de estos electrones externos están en la subcapa 3*d* y dos están en la subcapa 4*s*. Cuando se eliminan tres electrones, se forma un ion que tiene cinco electrones más que la médula del argón. Estos cinco electrones están desapareados en la subcapa 3*d*. ¿Qué ocurre cuando este ion forma un complejo con seis moléculas de agua o seis iones cloruro? Cada uno de los ligandos contribuyen con dos electrones al ion; por lo tanto, podemos obtener la hibridación d^2sp^3 requerida para las especies hexacoordinadas con cualquiera de los arreglos siguientes:

3*d*	4*s*	4*p*	4*d*
⇅⇅↑ 2 2	2	2 2 2	_ _ _ _ _
↑ ↑ ↑ ↑ ↑	2	2 2 2	2 2 _ _ _

(Las flechas corresponden a electrones que no forman enlace en el ion hierro, el numeral 2 corresponde a electrones que forman enlace provenientes del ligando.) De esto, es claro que la hibridación necesaria puede lograrse usando, ya sea la subcapa 3*d* o la subcapa 4*d*. Se encuentran ambos tipos de ligaduras. Los compuestos en que participan las subcapas 3*d* se consideran como complejos de *orbitales* internos; a aquéllos en que participan las subcapas 4*d* se les llama complejos de *orbitales externos*.

La tabla 4 da varios iones del período cuarto, que forman complejos hexacoordinados de orbitales internos. Las "*d*" minúsculas se refieren a electrones que no se usan en enlaces; las letras mayúsculas se refieren a aquéllas usadas en hibridación; los exponentes dan el número de electrones en cada subcapa. Por lo tanto, en el Ti^{-3}, un electrón no se usa en la formación de la capa *d* de enlaces. En el Mn^{+3}, cuatro electrones *d* no se usan en la formación de enlaces, dos de estos cuatro electrones *d*, están apareados y dos están desapareados.

Magnetismo y tipo de enlace. En el estudio sobre estructura atómica encontramos que el spin asociado con un electrón es causa de que actúe como un pequeño magneto. Si un átomo tiene un electrón desapareado, es atraído por un magneto (paramagnetismo). La fuerza de esta atracción depende del número de electrones desapareados; a mayor número de éstos, mayor es la atracción por el magneto. Si todos los electrones de un átomo están apareados, sus spines se cancelan y el átomo es repelido por un magneto (diamagnetismo). (Si los átomos son gaseosos, contribuye también al magnetismo el movimiento orbital de los electrones. En las disoluciones de elementos de transición esta contribución se reduce a un pequeño valor que será despreciado.)

Los electrones desapareados en las moléculas y en los iones también funcionan como magnetos. Así el ClO_2, una molécula con un electrón desapareado, es atraída por un magneto tan fuerte como el Li, un *átomo* con un electrón desapareado. Los estudios de las propiedades magnéticas de las moléculas nos muestran el número

TABLA 4. Complejos internos

Iones	Configuración	Número de electrones desapareados
Sc^{+3}, Ti^{+4}	$d^0d^0d^0D^2SP^3$	0
Ti^{+3}, V^{+4}	$d^1d^0d^0D^2SP^3$	1
Ti^{+2}, V^{+3}	$d^1d^1d^0D^2SP^3$	2
V^{+2}, Cr^{+3}, Mn^{+4}	$d^1d^1d^1D^2SP^3$	3
Cr^{+2}, Mn^{+3}	$d^2d^1d^1D^2SP^3$	2
Fe^{+3}, Mn^{+2}	$d^2d^2d^1D^2SP^3$	1
Fe^{+2}, Co^{+3}	$d^2d^2d^2D^2SP^3$	0
Co^{+2}, Ni^{+3}	$d^2d^2d^2D^2SP^3d^1$	1
Ni^{+2}	$d^2d^2d^2D^2SP^3d^1d^1$	2

de electrones desapareados, y proporciona una base para el estudio de estructuras electrónicas.

Ahora consideremos las posibles estructuras electrónicas del Fe^{+3} en un complejo. Un complejo de orbitales externos tiene cinco electrones desapareados; un complejo de orbitales internos tiene sólo un electrón desapareado. El complejo formado con el ion cianuro debe ser un complejo de orbitales internos, ya que las medidas de su paramagnetismo corresponden a un electrón desapareado. Por otra parte, el complejo con el ion fluoruro o el ion cloruro debe ser un complejo de orbitales externos, ya que la medición del paramagnetismo corresponde a cinco electrones desapareados. De este modo, las medidas magnéticas nos suministran los medios necesarios para la diferenciación entre complejos internos y externos.

Los iones cianuro tienen tendencia más fuerte a formar complejos de orbitales internos que los iones fluoruro. Podemos ordenar los ligandos comunes de acuerdo con su tendencia a formar complejos de orbitales internos; esto da la siguiente escala:

$$CN^- > NH_3 > H_2O > F^-$$

Interpretamos este orden como sigue. La formación de un complejo de orbitales internos requiere la donación de un par de electrones al ion central acoplado con electrones apareados no enlazantes. El primer paso proporciona una estructura más estable; el segundo la da menos estable. Así que la formación de un complejo de orbitales internos ocurre sólo si el par de electrones del donador está sostenido débilmente por el átomo cedente. Si el ligando esté firmemente unido a su par de electrones, como en el ion fluoruro, será un donante pobre, y formará un complejo de orbitales externos. De acuerdo con lo anterior esta secuencia representa el orden de basicidad de estos ligandos (en el sentido de Lewis) para los de iones de metales transicionales del cuarto período.

Teoría del campo del ligando. Para explicar la estructura electrónica de los iones complejos se usa una aproximación llamada la *teoría del campo del ligando*. Utilicemos esta interpretación para describir la unión en el complejo $Fe(CN)_6^{-3}$.

En el ion gaseoso Fe^{+3}, las cinco subcapas *d* están ocupadas por cinco electrones con spines paralelos. Para el ion libre los cinco electrones tienen la misma energía, pero después de que los iones donantes cianuro forman complejos octaédricos, la igualdad desaparece. Los iones cianuro proporcionan, en efecto, carga negativa al ion Fe^{+3}. Por lo tanto, todos los electrones *d* son rechazados por los grupos cianuro, pero los electrones *d* cuyas nubes electrónicas caen a lo largo de los ejes, *x*, *y* y *z*, es decir, a lo largo de las ligaduras Fe^{+3}—CN^- son repelidos con mayor fuerza. De acuerdo con esto, los electrones en los orbitales d_z y $d_{x^2-y^2}$ (véase fig. 9) se hacen menos estables que los electrones en las subcapas d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}. Las cinco subcapas originales *d*, que tenían iguales energías, se separan entonces en dos grupos con diferentes energías. Los niveles d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} tienen energías más bajas, y los niveles d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ tienen energía superior. El proceso resume en la fig. 10.

Hay dos posibilidades: la primera es que los electrones permanezcan desapareados como en el Fe^{+3} esto se indica en la fig. 10*a*. (Si no fuera por el hecho de que el apareamiento de los electrones requiere energía, los electrones de los niveles superiores *d* se aparearían para tomar posiciones en los niveles más bajos.) A medida que la separación de energía de los dos sistemas de niveles se hace más y más grande, consiguientemente llegamos al punto en que la energía ganada, cuando todos los electrones han ocupado los niveles más bajos, *con apareamiento*, es más que suficiente para sobrepasar la pérdida de energía asociada con el apareamiento de electrones. Esta situación está indicada en la fig. 10*b*.

Si los ligandos tienen sólo una ligera tendencia a donar sus electrones no compartidos, la separación de los sistemas de niveles será pequeña, y los electrones tendrán el ordenamiento desapareado como en el ion libre. Si, por otra parte, los ligandos donadores aportan fácilmente su par de electrones, la separación se hace lo suficientemente grande, de modo que los electrones llenan sus niveles inferiores

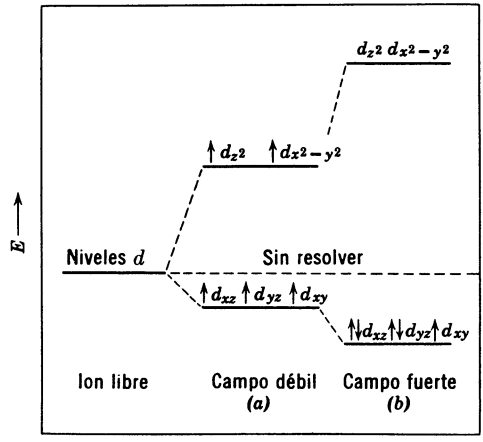


Fig. 10. División de la energía del campo del ligando.

preferentemente a los niveles superiores. Esto lleva al apareamiento y a la situación representada en la fig. 10*b*. Como antes, un ligando como el cianuro favorece las condiciones de spines apareados, mientras que un ligando como el fluoruro favorece las de espines no apareados. El complejo de spines apareados (que forma un fuerte campo de ligando) es equivalente al complejo de orbitales internos. El complejo de spines desapareados (que forma un débil campo de ligando) es equivalente al complejo de orbitales externos.

Energía de estabilización. Consideremos la energía de un electrón desapareado que esté en el átomo central de un complejo octaédrico. Si no hay separación de niveles de energía cuando se forme el complejo, el valor de la energía sería el correspondiente a la línea punteada de la fig. 10. Cuando se presenta la separación, el electrón deberá ocupar cualquiera de los dos niveles superiores, llamados colectivamente los niveles e_g, o uno de los tres niveles inferiores, llamados colectivamente los niveles t_{2g}. La teoría nos dice que la separación es desigual; si Δ es la separación total, los niveles inferiores están $\frac{2}{5}\Delta$ abajo de la línea punteada y los niveles superiores están $\frac{3}{5}\Delta$ arriba de la línea punteada. Así, si un electrón desapareado está en un nivel t_{2g} su energía disminuye en $-\frac{2}{5}\Delta$: siendo más estable que en la ausencia de la separación por esta cantidad. Por otra parte, si un electrón desapareado está en un nivel e_g su energía aumenta por $+\frac{3}{5}\Delta$: es menos estable que en la ausencia de separación. Si se tienen varios electrones, el resultado total de la separación es, con frecuencia, la estabilización. La cantidad de energía disminuida por la separación se llama *energía de estabilización.*

Para ver cómo se calcula y usa la energía de estabilización, calculemos la energía de estabilización para complejos octaédricos sin spin de los metales de transición. Para estos complejos el número de electrones apareados no cambia cuando ocurre la separación; por lo tanto, no es necesario tomar en cuenta los cambios de energía debidos al apareamiento. Los resultados se resumen en la tabla 5. Los iones con uno, dos o tres electrones *d* pueden tener sus electrones en los niveles más estables t_{2g} sin aparearse; cada electrón de estos niveles contribuye a la energía con $-\frac{2}{5}\Delta$. Con cuatro o cinco electrones, se puede evitar el apareamiento sólo si se usan los niveles e_g; en estos niveles cada electrón añade $+\frac{3}{5}\Delta$ a la energía. Cuando el número de electrones es mayor de cinco, se presenta el apareamiento. Podemos acomodar los electrones sexto, séptimo y octavo en los niveles inferiores t_{2g}, pero estamos obligados a añadir los electrones noveno y décimo a los niveles superiores e_g. El efecto neto de la separación queda dado por la suma algebraica de las energías de estos electrones individuales. Obsérvese que los iones con cinco o diez electrones *d* no se estabilizan por separación; en otras palabras, cuando todos los niveles *d* están igualmente ocupados, se cancela la estabilización debida a los niveles t_{2g} a causa de la desestabilización debida a los niveles e_g.

Ahora supongamos que no hubo separación del campo del ligando. Entonces podríamos esperar un cambio uniforme en la energía por formación de complejos ya sea por iones di o trivalentes a medida que aumenta el número de electrones *d*. Este cambio uniforme sería el resultado de un aumento en la energía nuclear efectiva

TABLA 5. Energía de estabilización

Iones	Número de d electrones	Spin neto	Nivel ocupable		Energía de estabilización
			t_{2g}	e_g	
Ca^{+2}, Sc^{+3}	0	0	0	0	0
Sc^{+2}, Ti^{+3}	1	1	1	0	$-\frac{2}{5}\Delta$
Ti^{+2}, V^{+3}	2	2	2	0	$-\frac{4}{5}\Delta$
V^{+2}, Cr^{+3}	3	3	3	0	$-\frac{6}{5}\Delta$
Cr^{+2}, Mn^{+3}	4	4	3	1	$-\frac{3}{5}\Delta$
Mn^{+2}, Fe^{+3}	5	5	3	2	0
Fe^{+2}, Co^{+3}	6	4	4	2	$-\frac{2}{5}\Delta$
Co^{+2}, Ni^{+3}	7	3	5	2	$-\frac{4}{5}\Delta$
Ni^{+2}, Cu^{+3}	8	2	6	2	$-\frac{6}{5}\Delta$
Cu^{+2}, Zn^{+3}	9	1	6	3	$-\frac{3}{5}\Delta$
Zn^{+2}, Ga^{+3}	10	0	6	4	0

o electronegatividad a medida que aumenta el número atómico. Por otra parte, con la separación del campo del ligando el cambio sería irregular a causa de los efectos de estabilización que se resumen en la tabla 5. La figura 11 muestra una gráfica de la entalpia de formación de iones acuo. La línea punteada muestra los valores observados; la línea llena muestra los valores después de restarse la energía de estabilización calculada en la tabla 5. (Los valores de Δ se obtienen con estudios espectroscópicos.) Sólo cuando se corrigen los efectos del campo del ligando conseguimos

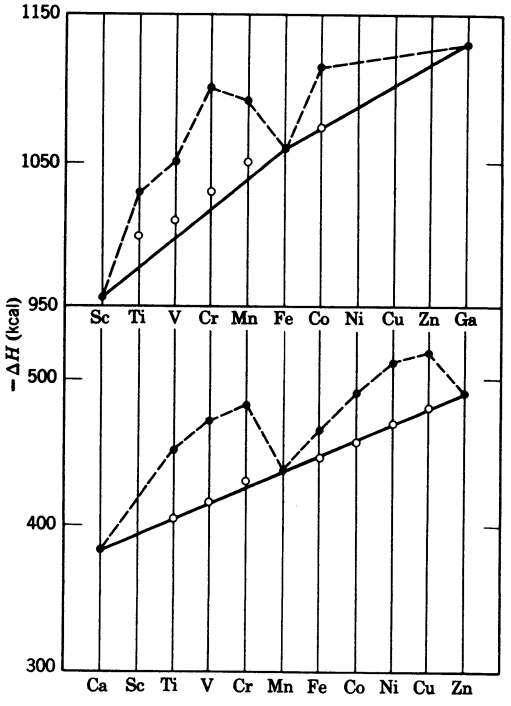


Fig. 11. Entalpias de hidratación del campo del ligando, sin corregir (líneas punteadas) y corregido (línea continua) de los iones divalentes (inferior) y trivalente (superior) de los iones de la primera serie de transición. [Según O. G. Holmes y D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* 26, 1686 (1957).

el comportamiento regular esperado. En todos los complejos de iones de metales de transición se observan efectos análogos del campo del ligando.

Para concluir, se debe observar que en todas nuestras explicaciones hemos tratado sólo con complejos octaédricos; para complejos con geometría diferente, se observa otro patrón de separación.

REACCIONES DE LOS IONES COMPLEJOS

Se ha aprendido mucho acerca de la estabilidad relativa de los iones complejos en estudios con marcadores en reacciones del tipo siguiente:

$$Cr(H_2O^{16})_6^{+3} + H_2O^{18} \rightarrow Cr(H_2O^{16})_5(H_2O^{18})^{+3} + H_2O^{16}$$

Experimentalmente, una sal con el ion cromo hexacoordinado con moléculas de agua se le agrega agua marcada con oxígeno, O^{18}. Las muestras con esta disolución se retiran periódicamente para determinar cuánta agua marcada ha entrado en la esfera de hidratación del ion cromo. Estos experimentos muestran que el agua de la esfera de hidratación se intercambia muy lentamente con aquélla del disolvente; de hecho se necesitan de 30 a 40 horas para que la mitad del agua de la esfera de hidratación del ion cromo sea reemplazada por agua del disolvente. La situación no es la misma para iones tripositivos de los metales de transición vecinos. La evidencia que hay indica que el agua de la esfera de hidratación que rodea al Fe^{+3} se intercambia tan rápidamente con agua del disolvente, que en dos minutos está completo el reemplazamiento. Por lo tanto, en el sentido cinético, la esfera de la hidratación del ion cromo es relativamente inerte, y aquélla del ion férrico es lábil.

Los estudios con marcadores han establecido que los extremos de labilidad cinética encontrados para iones acuosos también se encuentran para iones complejos. Por ejemplo, la reacción

$$FeCl_6^{-3} + Cl^{-*} \rightarrow FeCl_5Cl^{*-3} + Cl^-$$

(en donde el asterisco indica un marcador radiactivo) se lleva a cabo rápidamente, pero la reacción correspondiente al $CrCl_6^{-3}$ se verifica muy lentamente. Tales reacciones de intercambio siempre ocurren más lentamente con el Cr^{+3} que con el Fe^{+3}.

Es tentador atribuir la inercia de los complejos crómicos y la labilidad de los complejos férricos a diferencias en estabilidad termodinámica. Debemos recordar, sin embargo, que estos intercambios son procesos de velocidad, y una velocidad lenta de intercambio no requiere estabilidad termodinámica. De hecho, los complejos acuosos Fe^{+3} y Cr^{+3} son aproximadamente iguales en estabilidad termodinámica; las energías de hidratación son 1 105 kcal para Cr^{+3} y 1 072 kcal para el Fe^{+3}. El contraste, entre la labilidad cinética y la estabilidad termodinámica es todavía más

pronunciado en los cloruros. Desde el punto de vista cinético, los cloruros complejos del ion crómico son más inertes que los cloruros complejos del ion férrico. Por otra parte, termodinámicamente, los complejos férrico-cloruro son más estables que los complejos correspondientes de cromo. Así, la estabilidad termodinámica y cinética son diametralmente opuestas.

De acuerdo con la costumbre reciente, denotaremos la inestabilidad cinética como "labilidad" y estabilidad cinética como "inercia". Estas dos anotaciones no necesariamente son paralelas a la estabilidad o inestabilidad termodinámicas.

Labilidad de los iones complejos. El compuesto de coordinación $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ se disuelve en agua para formar tres iones. La conductividad, sin embargo, aumenta lentamente a medida que la disolución se deja reposar. Tales cambios son evidencia de que ocurre la siguiente reacción:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{+3} + Cl^-$$

De la velocidad con que se incrementa la conductividad, o de la velocidad de esta reacción de *sustitución* se puede estimar la labilidad del complejo. Reacciones como éstas, junto con estudios de reacciones de intercambio isotópico y velocidades de racemización, se han utilizado para medir la labilidad de muchos iones complejos. La tabla 6 resume los resultados obtenidos para una variedad de complejos hexacoordinados de elementos del cuarto período.

La labilidad de los iones complejos debe ser medida por el mecanismo de intercambio del tipo

$$MA_6 + B \rightleftarrows MA_5B + A$$

TABLA 6. Labilidad de iones complejos

Iones	Lábil	Inerte
Sc^{+3}, Ti^{+4}	todos	—
Ti^{+3}, V^{+4}	todos	—
Ti^{+2}, V^{+3}	todos	—
V^{+2}, Cr^{+3}, Mn^{+4}	—	todos
Mn^{+3}	F^- Cl^-	CN^-
Cr^{+2}	H_2O	Cl^-
Fe^{+3}	F^-, Cl^-, $C_2O_4^{-2}$	CN^-
Mn^{+2}	—	CN^-
Fe^{+2}	$C_2O_4^{-2}$	CN^-
Co^{+3}	—	todos
Co^{+2}	H_2O, Cl^-, NH_3, CN^-?	CN^-?
Ni^{+2}	NH_3, $C_2O_4^{-2}$, CN^-	—
Cu^{++}	todos	—
Zn^{++}	todos	—
As^{+5}	—	F^-
Se^{+6}	—	F^-

Un mecanismo posible es aquél en el que las especies hexacoordinadas pasan a ser especies heptacoordinadas inestables. En otras palabras, la reacción ocurre vía $MA_6 + B \rightarrow (MA_6B) \rightarrow MA_5B + A$. Las especies heptacoordinadas son conocidas; las ligaduras se describen como hibridación D^3SP^3.

Para que esta hibridación ocurra fácilmente, el complejo MA_6 debe tener orbitales *d desocupados*. Si comparamos la tabla 4 con la tabla 6, encontramos que los tres sistemas de iones dados, que forman compuestos lábiles solamente, tienen orbitales 3*d* desocupados. Los iones entre el ion V^{+2} y el Fe^{+2} no tienen orbitales *d* desocupados si forman complejos de orbitales internos. Los complejos de orbitales internos de estos iones son todos inertes; por otra parte, los complejos de orbitales externos, como el FeF_6^{-3}; son lábiles. Sobre estas bases, concluimos que todos los complejos internos que tienen niveles 3*d* desocupados forman iones complejos lábiles; los complejos internos en los cuales todos los niveles 3*d* están ocupados, son inertes; y, finalmente, los complejos de orbitales externos son lábiles. Esta última afirmación puede razonarse si suponemos que cuando los niveles 4*d* han sido ya utilizados para ligaduras, pueden ser también utilizados para unirse y formar intermediarios heptacoordinados. Sólo para completar, debemos considerar también aquellos casos (ion cobaltoso y ion niqueloso) en los cuales se forman complejos de orbitales internos con los orbitales 4*d* ocupados por electrones no enlazantes. Estos son también lábiles por la misma razón que los complejos de orbitales externos son lábiles. A medida que la carga aparente en el ion central aumenta, los complejos de orbitales externos se hacen más inertes; cuando la carga es 5 o mayor, entonces son completamente inertes.

Reacciones de oxidación-reducción. Las reacciones de oxidación-reducción tales como $Fe(X)_6^{+3} + Fe^*(X)_6^{+2} \rightarrow Fe^*(X)_6^{+3} + Fe(X)_6^{+2}$ han sido estudiadas con mucha amplitud con marcadores radiactivos. Parece razonable suponer que las reacciones ocurren por un salto de electrones durante un choque. Si esto es así, ¿por qué no ocurre el salto de electrones después de cada choque? Esta puede ser la respuesta: Los iones tripositivos generalmente mantienen el ligando donador mucho más cerca que los iones dipositivos más grandes. Por ejemplo, la energía de hidratación del Fe^{+3} es 1 072 kcal, comparada con 500 kcal para el Fe^{+2}. Si separamos los electrones del ion ferroso y los ponemos en el ion férrico, *sin cambiar la longitud de ligadura a las moléculas de agua,* las especies formadas serán inestables; por lo tanto, tal reacción no se efectuará. Ahora, debemos tener presente que, a pesar de que hablamos de la distancia Fe-H_2O, hay vibraciones debidas a la energía térmica, que hacen que la longitud de ligadura sea más corta o más larga que la distancia de equilibrio. Por lo tanto, para el ion férrico, habrá una expansión de la distancia de ligadura durante parte de la vibración; para el ion ferroso, habrá una compresión de esta distancia de ligadura durante parte de la vibración. Si estas dos moléculas chocan precisamente cuando la distancia Fe^{+2}-X es mínima, y la distancia Fe^{+3}-X es máxima, la inestabilidad producida por la transferencia del electrón será mínima y la reacción puede llevarse a cabo. Este accidente afortunadamente puede suceder sólo para una pequeñísima fracción de los choques entre los acuo-

iones con las energías vibracionales apropiadas. Por esto, la reacción no se llevará a efecto tan rápidamente como si se produjera un intercambio en cada colisión.

Las reacciones de transferencia de electrones son más fáciles cuando los complejos son inertes; si son lábiles, un camino más factible para las reacciones de óxido-reducción incluye la transferencia de un átomo o grupo de átomos.

La siguiente reacción † ha sido estudiada con detalle

$$^{\circ}Cr^{+2} + (NH_3)_5Co{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}^{+2} \rightarrow [CrCl(H_2O)_5]^{+2} + {}^{\circ}Co^{+2}$$

Al escribir esta reacción, hemos dejado fuera el agua de hidratación de los iones cromoso y cobaltoso; por los estudios de sustitución isotópica sabemos que estos iones acuosos son inestables. Cuando el $^{\circ}Cr^{+2}$ y el $(NH_3)_5CoCl^{+2}$ inerte reaccionan, el producto Cr^{+3} aparece como el complejo mostrado. Como los complejos cloro y acuosos del ion crómico son inertes, la formación del cloruro complejo $[CrCl(H_2O)_5]^{+2}$, después de la oxidación del Cr^{+2} será extremadamente lenta. Por lo tanto, la formación de $[CrCl(H_2O)_5]^{+2}$ se efectúa en el mismo paso que la oxidación y ésta se lleva a cabo con la formación del producto intermediario $(NH_3)_5Co^{\circ}\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:Cr^{+4}$. La reacción ocurre cuando se rompe este producto a lo largo de la línea punteada. La transferencia del electrón se lleva a cabo mediante el traslado del *átomo* de cloro.

Si ésta es la interpretación correcta, entonces, para que la reacción sea rápida, debemos tener un grupo puente capaz de donar electrones, no sólo al átomo de cobalto, sino también al de cromo. Por lo tanto, si comparamos la reactividad con el Cr^{+2} de las dos especies $(NH_3)_5Co(NH_3)^{+3}$ y $(NH_3)_5Co(H_2O)^{+3}$, la reacción de las especies acuo, deberá proceder más rápidamente que la reacción de las especies amonio, porque el nitrógeno, teniendo un par de electrones no compartidos, no puede actuar como puente, mientras que el oxígeno, con dos pares de electrones no compartidos, sí puede hacerlo. Las medidas muestran que los acuo complejos reaccionan, por lo menos, cien veces más rápidamente que los amonio complejos.

PROBLEMAS

1. Supóngase que el radio efectivo de una molécula de agua es el mismo que el de O^{-2} (1.40 Å) y estímese el número de coordinación más lógico para los iones Li^+ y K^+. *Sugerencia:* Véase la tabla 2 en el capítulo 8.

2. El cloruro de calcio forma tres hidratos: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ y $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. La transición del $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ al $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ sucede a 30° C (en presencia de agua pura). La transición de $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ a $CaCl \cdot 2H_2O$ sucede a 50° C. Considérese por simplicidad que la solubilidad de los tres aumenta linealmente con la temperatura, y bosquéjese una gráfica de solubilidad en el equilibrio contra la temperatura. ¿Qué sal es la más soluble a 25° C. ¿Por qué? *Resp.* $CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

† Para mayor claridad, los electrones extra en el ion divalente se representan por un pequeño círculo.

3. Basándose en la estabilidad de los complejos del amoníaco del Ca^{+2} y Ag^{+} en disoluciones acuosas, ¿se puede predecir la solubilidad relativa del CaI_2 y del AgI en el NH_3 líquido y en H_2O líquida? (En disoluciones acuosas, el Ca^{+2} forma complejos débiles de NH_3 y el Ag^{+} forma complejos fuertes de NH_3.)

4. En disoluciones acuosas, la Ag^{+} tiene más tendencia a formar complejos que el Ca^{+2}. ¿Podría esperarse que sucediera lo mismo en disoluciones de NH_3 líquido? ¿Por qué?

5. Con el uso adecuado de disolventes, diséñese un experimento para separar $Fe(NO_3)_3$ y $Co(NO_3)_2$. Explíquese. *Resp.* Usese amoniaco líquido y precipítese $Fe(NO_3)_3$. Ver tabla 2.

6. Se sabe que un compuesto puro es $Co(NH_3)_6Cl_3$ o $Pt(NH_3)_6Cl_4$. Cuando se calienta, pierde 2 moles de NH_3 para formar un compuesto nuevo. Una muestra de 1.0 g de sal se disuelve en 1 kg de agua y el punto de congelación es $-0.0158°$ C. ¿Qué sal es ésta? ¿Cuál de éstas sería más paramagnética? Suponga complejos de spines apareados.

7. Si el $Pt(NH_3)_2Cl_2$ fuera tetraédrico en lugar de coplanar cuadrado, ¿cuántos isómeros existirían?

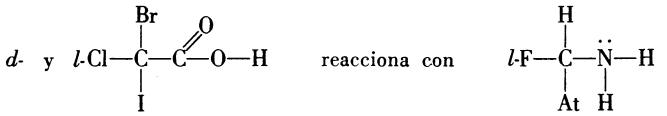
*** 8.** Se puede formar, por lo menos, una parte de halogenuros de fósforo de la serie con la fórmula PCl_nF_{5-n}. En todos ellos el átomo de fósforo está en el centro de una bipirámide trigonal con los átomos de halógeno en las esquinas. ¿Cuál de estos compuestos tendrá estereoisómeros? Bosquéjense los isómeros. *Resp.* $PClF_4$; $PFCl_4$; PF_2Cl_3; PCl_2F_3.

9. ¿Cuántos estereoisómeros tendrá el compuesto $Pt(AB)_3$? (AB representa un grupo bidentado asimétrico.)

10. Cuántos isómeros formará el $Pt(AAA)_2$? (AAA es un grupo tridentado.)

11. ¿Formaría isómeros ópticos alguno de los halogenuros del problema 8? ¿Cuáles serían éstos?

*** 12.** Dibújense los dos isómeros formados cuando



para formar la amida. Supóngase, por simplicidad, que la ligadura CNCC es lineal, y que no hay rotación libre alrededor de ella. Si los grupos terminales están opuestos de modo que la distancia Cl—F sea máxima, muéstrese una vista a lo largo del eje CNCC. Escoja usted su propia convención para *d* y *l*. ¿Podría esperarse que los dos productos isómeros obtenidos tuvieran las mismas propiedades físicas y químicas?

13. Indíquese en un diagrama, como el de la pág. 708, la configuración dsp^2 del ion Pt^{+2}.

Resp.

	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*
	⇅ ⇅ ⇅ ⇅ 2	2	2 2 _	_ _ _ _ _

14. Si el Fe^{+3} formara un complejo dsp^2, ¿cuál sería el número de electrones desapareados?

15. Indíquese por medio de un diagrama como el del problema 13, los complejos de orbitales internos y externos para el Pt^{+4}.

16. ¿Cuál es la evidencia que sugiere que el Co^{+2} forma un complejo de orbitales internos con el CN^{-}? Explíquese. (Ser inerte no es evidencia suficiente.)

17. Como el $Fe(C_2O_4)_3^{-3}$ forma un ion lábil, ¿cuántos electrones desapareados probables se encuentran en este ion? *Resp.* 5.

18. Predíganse las propiedades magnéticas del $Cr(H_2O)_6^{+2}$ y $Cr(Cl)_6^{-4}$. Explíquense estas propiedades con un diagrama similar al de la fig. 10.

19. Si el Cr^{+3} formara una especie heptavalente estable, ¿cuáles serían sus propiedades magnéticas?

20. El ion CrX_6^{-4} (X = un anión monovalente) tiene un paramagnetismo coincidente con cuatro electrones desapareados. ¿Será lábil este complejo?

21. Expónganse las propiedades magnéticas de los complejos del Cr^{+3} y del Mn^{+2} en términos de la teoría del campo del ligando.

22. Un potencial desarrollado por una batería

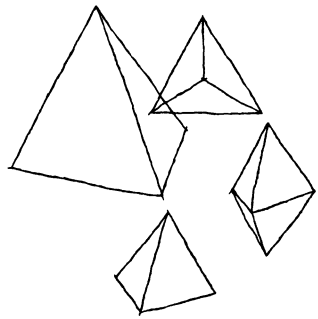
$$Zn(metal)/Zn^{+2}(1m)//Cu^{+2}(1m)/Cu(metal)$$

es 1.10 voltios. Si el lado de la derecha es 4 molar en NH_3 inicialmente, el voltaje cae a 1.02 voltios debido a la formación del complejo $Cu(NH_3)_4^{+2}$. Si no se formara nada de $Cu(NH_3)^{+2}$; $Cu(NH_3)_2^{+2}$ y $Cu(NH_3)_3^{+2}$, ¿cuál sería la constante de disociación del complejo $Cu(NH_3)_4^{+2}$?

23. El complejo $Ni(CN)_4^{-2}$ tiene una estructura planar cuadrada. El $Ni(CO)_4$ es tetraédrico. Explíquese esto basándose en su estructura atómica. ¿Serían paramagnéticos?

24. Los iones cúpricos tetracoordinados son generalmente planares. Los iones cuprosos tetracoordinados son tetraédricos. Razónese este comportamiento teniendo en cuenta las energías relativas de los niveles atómicos en los iones. ¿Serían estos iones paramagnéticos?

26



Química orgánica y bioquímica

NATURALEZA DE LA QUIMICA ORGANICA

De los ciento y tantos elementos, el carbono tiene la química más compleja. El átomo de carbono, en las condiciones que prevalecen en la Tierra, forma estructuras de cadenas ramificadas y cíclicas mucho más numerosas que los compuestos de cualquier otro elemento químico. Estas estructuras del carbono pueden contener otros elementos, como oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre, tanto unidos en el esqueleto de la cadena, como en *grupos funcionales* a manera de cadenas laterales que producen una amplia variedad de propiedades químicas. Entre éstas está la habilidad de propagarse a sí mismas, reproducir otras de su misma clase, por medio del proceso dinámico de la vida. Esta relación con la materia viva sugirió, en la química del carbono, el nombre de *orgánica.*

¿Podría cualquier otro elemento tomar el lugar del carbono?

Para que un elemento formara compuestos de la variedad y complejidad requeridas para los procesos vitales, el elemento debería ser capaz de formar miles de estructuras complejas de cadenas ramificadas que fueran más o menos estables en la atmósfera húmeda y oxidante característica de nuestro planeta. Para construir estructuras ramificadas estables se deben cumplir dos requisitos. *Primero,* un átomo debe formar enlaces covalentes con los de su misma clase dirigidos en el espacio y energéticamente estables a temperaturas ordinarias. *Segundo,* debe ser posible formar, por lo menos, *tres* de tales enlaces covalentes en un átomo, para que pueda ramificarse. Muchos elementos se pueden eliminar de nuestra consideración con estos requisitos. Los elementos metálicos son eliminados porque ninguno de éstos forma enlaces covalentes fuertes con los de su misma clase. Muchos de los elementos no-metálicos quedan también eliminados. Por ejemplo, el hidrógeno y los halogenuros no pueden formar cadenas, porque se requieren por lo menos dos ligaduras en cada átomo, para unirse unos con otros; y, cuando se unen con ligaduras múltiples, estos átomos no forman ligaduras covalentes estables con los de su misma clase. De modo semejante, el segundo requisito elimina los elementos del grupo VI, los miembros de la familia del oxígeno, que normalmente son divalentes. De los

elementos del grupo V, el nitrógeno y el fósforo † pueden tener las tres ligaduras covalentes requeridas; el fósforo forma estructuras moderadamente complicadas. El nitrógeno también está ligado a miles de compuestos orgánicos en los que el átomo que predomina es el carbono. Pero no se conocen estructuras, ni siquiera de complejidad moderada, en que el esqueleto consista en nitrógenos unidos entre sí. La energía de la ligadura N—N es muy baja para dar la estabilidad necesaria. La ligadura P—P, sin embargo, es más fuerte que la de N—N, por lo que se conocen algunos compuestos en que hay ligaduras P—P. En su mayor parte, sin embargo, estas ligaduras P—P se hidrolizan fácilmente y, por lo tanto, estos compuestos no son suficientemente estables en una atmósfera húmeda para formar estructuras lo necesariamente complejas.

A la izquierda del carbono, en la tabla periódica, el único elemento no metálico, además del hidrógeno, es el boro. Este es un metaloide y tiene la propiedad de formar ligaduras covalentes más o menos estables. Se sabe que algunas estructuras de ligaduras ramificadas contienen varios átomos de boro; pero, en este caso, carecen de las condiciones de energía requeridas para tener estabilidad suficiente.

Lo antes dicho reduce a sólo dos (el carbono y el silicio) los elementos con las propiedades necesarias para la formación de estructuras complejas. Lo más característico de su comportamiento es la formación de cuatro enlaces covalentes situados idealmente en cuanto a arreglo espacial y energía de ligadura para formar cadenas ramificadas.† En la tabla 1, se dan las energías de enlace para las uniones que se acaban de considerar. Estos valores muestran la estabilidad de la ligadura C—C en contraste con otras que podrían encontrarse en estructuras de cadenas ramificadas. Cuando se forma una cadena de C—C y las ligaduras no usadas del carbono se unen al hidrógeno, la cadena queda protegida por esta cubierta de hidrógeno contra el ataque químico. Con todo, si se sustituyen estos átomos de hidrógeno, relativamente inertes, por grupos activos como —OH, —CHO ó —COOH, entonces se introduce en la molécula una actividad química local, y esto proporciona la posibilidad de existencia de una gran complejidad química.

En el corto resumen de la química orgánica presentado en este capítulo, comencemos con un breve estudio de los tipos más importantes de estos grupos reactivos,

TABLA 1. Energías de enlace simple (kcal)

C—C	83	N—N	38	O—O	33	H—H	104
Si—Si	42	P—P	51	S—S	51	F—F	37
C—N	70						
C—O	84						
C—H	98	N—H	93	O—H	110	F—H	135
C—F	105						
C—Br	66	N—Cl	48	S—Cl	86		

† Cuando decimos que el fósforo forma tres enlaces covalentes, nos referimos a enlaces entre átomos de fósforo. Con otros átomos, el fósforo forma más de tres enlaces, v.gr., PF_5. La misma observación se puede aplicar al silicio (v.gr., SiF_6) *mutatis mutandis.*

y examinemos sus efectos sobre la energía de los compuestos y la entropia o relaciones de probabilidad. Cuando se ponen en contacto dos de estos compuestos químicos, las consideraciones de energía pueden ser favorables para algunas reacciones; pero, frecuentemente, los factores cinéticos son los que determinan las reacciones que se llevan a cabo. A pesar de que una reacción puede tener un ΔG negativo más grande que otro y poseer una tendencia termodinámica para efectuarse, otra reacción menos favorable puede llevarse a cabo, por ser más baja su energía de activación. Esto puede deberse a la presencia de un catalizador inorgánico o a un tipo de catalizador orgánico llamado *enzima*. Después de repasar algunos de los grupos orgánicos activos, terminaremos con una consideración breve acerca de algunos de los aspectos químicos de los procesos vitales.

GRUPOS FUNCIONALES

Radicales de hidrocarburo.† Entre los *grupos funcionales o radicales* encontrados frecuentemente unidos a moléculas orgánicas, para alterar sus propiedades, figuran los grupos constituidos solamente por carbono e hidrógeno, como el grupo metilo o radical —CH_3. Los grupos como los radicales metilo y etilo son, a su vez, fragmentos de hidrocarburos saturados. En general, cuando se encuentran como grupos laterales, no son químicamente activos; se parecen al hidrocarburo saturado que les da origen, pero su presencia como grupos laterales altera las propiedades químicas de los compuestos resultantes.

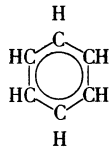
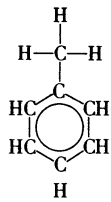
Desde el punto de vista termodinámico, estos radicales pueden alterar considerablemente tanto las propiedades físicas como las químicas, por la influencia en la simetría, y por lo tanto, en la entropia de un compuesto. Consideremos el benceno y el tolueno (tabla 2). El *benceno* es una estructura angular hexagonal con 12 planos de simetría: seis enfrente y seis en el reverso. Si se une un grupo metilo al lado del anillo de benceno, se forma el tolueno con sólo 2 planos de simetría. Como se puede ver en las figuras de la tabla 2, el punto de ebullición se afecta sólo ligeramente adicionando un radical metilo, pero el punto de fusión baja como 100° C.

El porqué de esto puede verse examinando la naturaleza de los procesos de condensación y cristalización. En la condensación del estado de vapor a líquido, hay un cambio pequeño en el estado de ordenamiento; en ambos, en el estado de vapor y en el de líquido, las moléculas están ordenadas al azar, girando en el vapor, y ya sea girando o rodando hacia adelante y hacia atrás en una orientación también al azar en el líquido. De modo que no hay cambio en entropia *debido al cambio en orientación* al pasar del vapor al líquido. Como la adición del grupo metilo, relativamente inactivo, tiene un efecto poco considerable en el campo energético que rodea a la molécula, el cambio en el punto de ebullición es pequeño.

Con la cristalización, la situación es diferente; en ella, la molécula pasa de un estado de orientación al azar en el líquido, a un estado de orientación ordenada en el cristal. A medida que se aproxima una molécula de benceno en el líquido a la superficie del cristal, hay doce maneras en las que puede presentar el aspecto apropiado para ajustar en el cristal por su simetría de doce planos. Por otra parte, el tolueno tiene sólo dos orientaciones en las cuales

† El término radical puede referirse a un grupo funcional o una estructura atómica con electrones impares. Actualmente, el primer significado ha caído en desuso, pero aún se menciona en muchos textos.

TABLA 2. Efecto del grupo de hidrocarburo en los puntos de ebullición y fusión del benceno

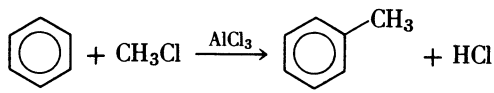
	 Benceno	 Tolueno
p.f.	5.5°C (278°K)	−95.0° (178°K)
p.e.	80.0°C (353°K)	110.6° (383°K)

se puede aproximar al cristal y ajustar en su lugar por su reducida simetría de dos planos. Y, siendo otros factores iguales, la *probabilidad* de formación del estado cristalino (en relación al estado líquido) es 1½ mayor para el benceno que para el tolueno. Por lo tanto, encontramos que entre −95° y 5° C se tiene el benceno como un cristal y el tolueno como un líquido, porque la simetría del primero es mucho mayor y, consecuentemente, es más probable el estado cristalino. Como la entropia y la probabilidad están relacionadas directamente, las simetrías diferentes por sí solas nos dan

$$\Delta S_{1,2} = R \ln (\sigma_2/\sigma_1)$$

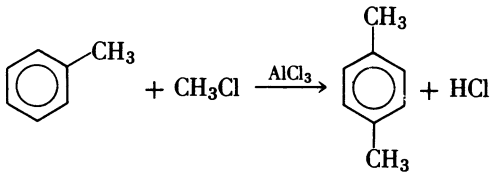
en donde $\Delta S_{1,2}$ es la diferencia de entropia entre el benceno y el tolueno y σ_1 y σ_2 son números característicos de la simetría de las moléculas; la proporción sería 1½ para el benceno y el tolueno. Esta fórmula da la diferencia en el factor entropia entre dos compuestos que difieren sólo en simetría y, con la ayuda de la termodinámica, el factor entropia dice cómo serán afectadas tanto las propiedades físicas como las químicas. Especialmente en las estructuras anulares complicadas encontradas en bioquímica, la presencia o ausencia de cadenas laterales de hidrocarburos, tienen un efecto marcado en las propiedades químicas por la manera en que las cadenas laterales afectan la probabilidad de reacción con los otros compuestos.

Los radicales hidrocarbonados pueden agregarse a hidrocarburos aromáticos mediante la reacción de Friedel y Craft, en la que un halogenuro orgánico da un grupo hidrocarbonado unido al anillo bencénico cuando ambos se calientan en presencia del cloruro de aluminio anhidro.†



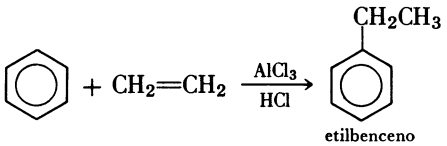
Si está presente el halogenuro de metilo en una concentración alta, frecuentemente se produce una segunda sustitución:

† Al escribir las ecuaciones de las reacciones orgánicas, es costumbre indicar las condiciones especiales o el catalizador sobre la flecha. Y así lo haremos en este capítulo.



Si el benceno está en exceso, el tolueno puede ser el producto principal.

Pasando una mezcla de benceno y vapores de etileno a través de una mezcla líquida de cloruro de aluminio y cloruro de hidrógeno disuelto en un disolvente hidrocarbonado, puede agregarse un radical hidrocarbonado etilo.



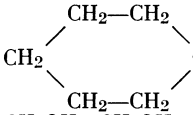
etilbenceno

La reacción de Wurtz proporciona otro modo de unir un grupo hidrocarbonado a un compuesto orgánico. En esta relación, cada una de las moléculas que van a unirse deben contener un átomo de cloro o de otro halógeno. Los dos se mezclan luego con sodio metálico y los radicales hidrocarbonados se unen, eliminándose cloruro de sodio. En tales reacciones, hay una tendencia por parte de cada uno de los compuestos a unirse a sí mismos al igual que entre ellos, de modo que el producto es una mezcla y la separación del compuesto deseado puede resultar difícil. Por lo tanto, la reacción de Wurtz es más bien histórica que de interés práctico.

Alcoholes. El —OH es uno de los grupos activos más simples de la química orgánica. Los compuestos que se caracterizan por tener sólo este grupo se llaman *alcoholes*. Los alcoholes más simples consisten en compuestos hidrocarbonados saturados en los cuales uno solo de los hidrógenos ha sido sustituido por este grupo OH. Si el OH está unido a un átomo de carbono que forma parte de otros tres átomos de carbono, el compuesto es un alcohol *terciario;* si el OH está unido a un átomo de carbono que incorpora otros dos átomos de carbono, el compuesto es un alcohol *secundario;* si el OH está unido a un átomo de carbono unido a otro átomo de carbono (o ninguno), el compuesto es un alcohol *primario*. Se encuentran otros compuestos que contienen 2, 3 o más grupos OH. Estos grupos OH se encuentran también en compuestos que contienen otros grupos funcionales.

En la tabla 3 se citan unos cuantos alcoholes. Pueden ser considerados como derivados del agua y preparados por la sustitución de uno de los átomos de hidrógeno por el grupo hidrocarbonado. Los puntos de ebullición son todos mucho mayores que aquellos de los hidrocarburos relacionados con ellos, porque la ligadura de hidrógeno entre los grupos OH produce una fuerza que debe sobrepasarse para tener moléculas individuales en el estado de vapor. Como se requiere energía para

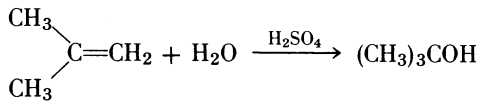
TABLA 3. Alcoholes

		Punto de ebullición (°C)
(Agua)	(HOH)	100
Alcohol metílico	$CH_3—OH$	66
Alcohol etílico	$CH_3—CH_2—OH$	78
Alcohol propílico	$CH_3—CH_2—CH_2—OH$	87
Alcohol butílico	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$	116
Alcohol amílico	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH$	138
Alcohol hexílico	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OH$	157
Alcohol ciclohexílico		160
Etilenglicol	$CH_2OH—CH_2OH$	197
Glicerol (glicerina)	$CH_2OH—CHOH—CH_2OH$	290

romper la ligadura de hidrógeno, este incremento de energía se agrega al valor de calor de vaporización; por lo tanto, el compuesto debe ser calentado a una temperatura más elevada para pasar al estado de vapor a 1 atm. Si, por otra parte, pasa el compuesto al estado de vapor como pares de moléculas unidas por ligaduras de hidrógeno entre los grupos OH, el peso molecular del compuesto es el doble que el esperado basándose en su fórmula normal; y esto quiere decir que deben lograrse temperaturas más altas para hacer que esta molécula pesada pase al estado vapor a 1 atm.

Una de las formas más comunes para preparar un alcohol es por adición de agua a una doble ligadura en un compuesto saturado:

(alcohol etílico) $$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH$$

(alcohol butílico terciario) 

El más simple de los alcoholes, el *alcohol metílico* o *metanol* se prepara a partir de una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono:

$$2H_2 + CO \xrightarrow[\substack{200\ \text{atm,}\\ ZnO\text{-}ZnCrO_4}]{300°} CH_3OH$$

El alcohol etílico puede producirse por la fermentación de azúcar en presencia de un complejo catalizador orgánico llamado *enzima;* las moléculas de azúcar se rompen para dar etanol y anhídrido carbónico gaseoso:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[20\text{–}25°C]{\text{zimasa}} 2CH_3CH_2OH + 2CO_2(g)$$

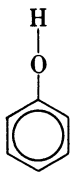
Como es de esperar, la química de los alcoholes está muy relacionada con la química del agua; el alcohol más simple, el metanol, puede sustituirse por la molécula de agua en la formación de algunos hidratos complejos:

$$CaCl_2 + 4CH_3OH \rightarrow CaCl_2 \cdot 4CH_3OH$$

Los alcoholes también reaccionan con sodio metálico y forman un *alcóxido*, análogo al hidróxido de sodio:

$$2CH_3OH + 2Na \rightarrow 2NaOCH_3 + H_2$$

Cuando un grupo aromático como el benceno está unido directamente al grupo oxhidrilo, el compuesto resultante toma un carácter totalmente diferente. Este compuesto



se llama *fenol* o ácido carbólico. Este nombre es más descriptivo, porque el hidrógeno de un grupo OH unido a un anillo aromático muestra un comportamiento ácido típico. Esto es importante cuando están mezcladas varias clases de alcoholes. Termodinámicamente, dos alcoholes, como el metanol y el etanol, forman disoluciones ideales. El puente de hidrógeno de una molécula de metanol a una molécula de etanol es más o menos igualmente fuerte que aquélla entre dos moléculas de metanol o entre dos de etanol. Por otra parte, la unión de una molécula de metanol al fenol es mucho más fuerte que la unión tanto del metanol al metanol como del fenol al fenol. El resultado es una gran desviación negativa de la ley de Raoult, que lleva a una solución no-ideal.

El efecto del puente de hidrógeno en las propiedades físicas llama particularmente la atención cuando se presenta más de un grupo OH en la misma molécula. El etilenglicol, $HOH_2C \cdot CH_2OH$, y el glicerol, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ (nombre común *glicerina)*, son los compuestos de este tipo más conocidos y más usados. La oportunidad de formación de puentes de hidrógeno se favorece considerablemente por la presencia de más de un grupo OH en cada molécula. Los alcoholes simples, como el CH_3OH, tienen tendencia a formar pares o dímeros, mientras que las moléculas, como el glicerol, tienden a unirse entre sí en redes complicadas. El problema es similar a aquél que tratamos al comienzo de este capítulo. Si un átomo puede formar sólo dos enlaces covalentes, se puede unir en cadenas largas, pero no en redes complicadas; cuando puede formar tres o más enlaces covalentes, entonces las posibilidades de formación de una red son grandes. De la misma manera, los alcoholes simples no forman redes complicadas de puentes de hidrógeno,

pero las moléculas, como el glicerol, pueden unirse a varias moléculas de glicerina que están fuertemente unidas entre sí; por lo tanto, es más difícil para una molécula desplazarse de un lugar a otro en el líquido, y encontramos que la glicerina tiene una alta viscosidad y una resistencia al flujo.

El glicol puede producirse por la adición directa de oxígeno y agua al etileno:

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Agua}} 2\,\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2{-}CH_2}$$

$$\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2{-}CH_2} + H_2O \xrightarrow{\text{Acido}} \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

El glicerol es uno de los constituyentes principales de las grasas animales y vegetales. Cuando se prepara jabón, a partir de las grasas, la glicerina queda como un subproducto importante.

En general, los alcoholes reaccionan con los ácidos; por ejemplo, el metanol reacciona con ácido clorhídrico para formar cloruro de metilo:

$$CH_3OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O$$

el glicerol reacciona con el ácido nítrico para formar la trinitroglicerina.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 3HNO_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{matrix} + 3H_2O$$

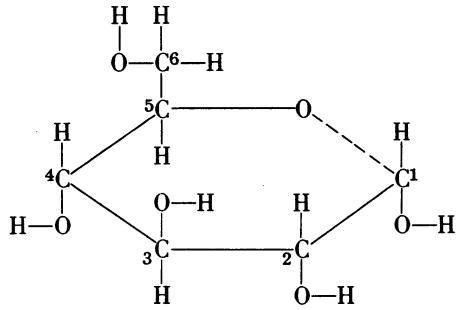
Este producto constituye un explosivo de importancia comercial. Una explosión es, por definición, un proceso en el cual se opera una liberación repentina de energía. Como regla, las explosiones químicas se llevan a cabo por una reacción de oxidación rápida que libera grandes cantidades de energía. Por ejemplo, una mezcla de hidrógeno gaseoso y oxígeno gaseoso en la proporción de 2 a 1 es estable a la temperatura ambiente; pero cuando se calienta una pequeña porción del gas con una llama o una chispa, la oxidación del hidrógeno con formación de agua libera energía y esta energía automáticamente se transmite a las moléculas vecinas. Se inicia entonces una reacción en cadena y la energía de oxidación del total de la mezcla se libera tan repentinamente, que se lleva a cabo una explosión y se genera una onda explosiva. Cuando se encuentran en una proximidad más íntima el oxígeno, el hidrógeno y el carbono, como en la nitroglicerina, puede efectuarse la reacción de oxidación por una trasposición de los átomos y se lleva a cabo un proceso explosivo aún más rápido. En particular, los átomos de oxígeno que están unidos a los nitrógenos permanecen más o menos indefinidamente en su posición, a menos que se les perturbe; pero cuando hay un impulso repentino de energía que los activa, se cambian y se combinan con el carbono y el hidrógeno para formar compuestos

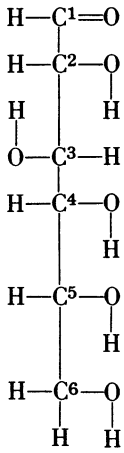
como monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y nitrógeno, cuyos átomos se combinan formando el fuerte enlace N_2 con un desprendimiento repentino de energía.

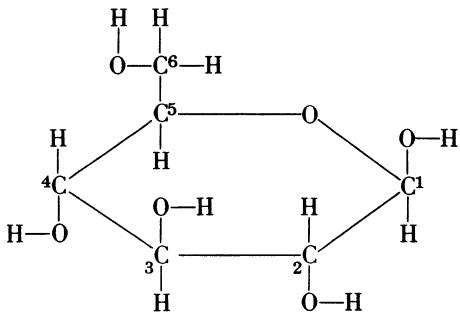
Otra clase importante de compuestos, llamados hidratos de carbono, contiene varios grupos OH en la misma molécula. Los miembros de este grupo tienen el doble de hidrógeno con respecto al oxígeno presente, mismas proporciones encontradas en el agua, lo que sugirió tal nombre. Estos compuestos desempeñan un papel clave en el ciclo vital. Las hojas de las plantas contienen clorofila, la materia colorante que hace verdes a las hojas (ver la fig. 4 para la fórmula estructural). Este compuesto actúa como un catalizador para combinar el anhídrido carbónico del aire que lo rodea y el agua, tanto del aire como de la savia de la planta, para formar un compuesto de la clase de los hidratos de carbono. La luz es necesaria; los fotones de la luz proporcionan la energía que se requiere para que se combinen el anhídrido carbónico y el agua.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{Clorofila}]{\text{Luz}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Algunos de los hidratos de carbono, tales como el azúcar ordinaria, o sacarosa, tienen un sabor dulce al colocarse sobre la lengua. El azúcar fundida es viscosa, como la glicerina, por los múltiples puentes de hidrógeno entre sus grupos OH. Todos los azúcares son miembros de la misma clase, pero difieren en pequeños detalles de su estructura química. Algunas formas de la glucosa se presentan como cadenas rectas, pareciéndose a la glicerina. En tales cadenas los grupos OH pueden tomar relaciones diferentes entre sí, distribuyéndose a diferentes lados de la cadena, como se indica más o menos en la fórmula central del diagrama de la pág. 728. Debido al ángulo tetraédrico existente entre las ligaduras del carbono, una cadena como la que se presenta en la fórmula central, se dobla a veces haciendo que el átomo de oxígeno del grupo 1 (aldehído) esté junto al átomo de carbono 5. (El grupo funcional aldehído se estudiará en la siguiente sección.) El H del grupo OH en la posición 5 puede girar y unirse por sí mismo al oxígeno del grupo número 1, cuando ambos se acercan al doblar la cadena. El cambio del grupo CHO a CHOH deja libre una ligadura del átomo de carbono número 1 y un enlace libre en el oxígeno de la posición 5; este oxígeno une por sí mismo al átomo de carbono 1 y se forma un anillo de seis miembros, que consta de cinco átomos de carbono y uno de oxígeno. En tal anillo, los grupos OH quedan arriba o abajo del anillo y no giran de una a otra posición por la influencia de la energía térmica. Por lo tanto, puede haber varios arreglos geométricos o estereoisómeros de estos anillos de hidrato de carbono, como se muestra en las fórmulas primera y última. Supongamos que el anillo mostrado en la parte superior se rompe por la ligadura entre el C y el O, mostrada como una línea punteada. La molécula se endereza a la forma mostrada en el diagrama central y luego vuelve a formar el anillo mostrado en la parte inferior, con el grupo OH del átomo de carbono número 1 señalando hacia arriba, en lugar de hacia abajo. Este proceso ilustra el modo por el cual el paso del anillo a la cadena







y de nuevo al anillo puede cambiar de posición un grupo OH y, por lo tanto, formar otro isómero.

Estos hidratos de carbono se oxidan para producir CO_2 y H_2O, que son los materiales con los que se forman en las hojas de las plantas. Los hidratos de carbono se disuelven en agua y circulan fácilmente en el torrente sanguíneo del cuerpo humano. Proporcionan una de las más importantes fuentes de energía para las reacciones bioquímicas en el cuerpo, tales como la contracción del tejido muscular, para producir trabajo. Estos anillos también aparecen en las estructuras complejas que trasmiten influencias hereditarias. Posteriormente continuaremos tratándolos en una sección sobre bioquímica al final de este capítulo.

Aldehídos. Los alcoholes primarios se pueden oxidar parcialmente para dar el grupo CHO:

$$CH_3CH_2OH + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3 \cdot C(=O)H + H_2O$$

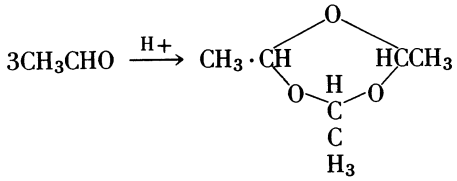
el CHO es el grupo funcional característico de la clase de compuestos llamados *aldehídos*, algunos de los cuales se muestran en la tabla 4.

El grupo CHO es más o menos activo, pero no puede formar puentes de hidrógeno como el grupo OH, como lo muestran sus puntos de ebullición. El metanol hierve a 66° C, mientras que el aldehído comparable, el metanal, hierve a −21° C. De modo similarmente parecido al anterior, el etanol hierve a 78° C, mientras que el etanal hierve a 21° C.

El etanal puede ser producido tanto por la oxidación cuidadosa del etanol, como por la adición directa de agua al acetileno:

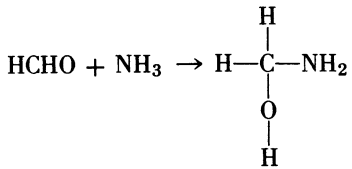
$$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg_2SO_4} CH_3CHO$$

Los aldehídos muestran una serie de reacciones características importantes; sólo unas cuantas de ellas se mencionarán aquí. Antes que nada, hay una gran tendencia de las moléculas a unirse entre sí, para formar polímeros:



Acetaldehído Paraldehído

Los aldehídos también se combinan con otras moléculas por un proceso simple de adición:



Aldehidato de amonio

Los aldehídos se pueden oxidar para dar una clase de compuestos llamados *ácidos carboxílicos* (se caracterizan por el grupo funcional COOH); por ejemplo,

$$2CH_3CHO + O_2 \rightarrow \underset{\text{Acido acético}}{2CH_3 \cdot COOH}$$

o pueden reducirse a alcoholes; por ejemplo:

$$CH_3CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH$$

El formaldehído es un preservativo, y sus disoluciones se usan para conservar especímenes biológicos. Tiene un olor desagradable y es venenoso; sin embargo, los aldehídos de más alto peso molecular se usan como perfumes. La facilidad de

TABLA 4. Aldehídos

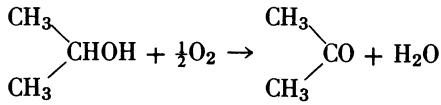
Nombre sistemático	Nombre común	Fórmula estructural	Punto de ebullición (°C)
Metanal	Formaldehído	HCHO	−21
Etanal	Acetaldehído	CH_3CHO	21
Propanal	Propionaldehído	CH_3CH_2CHO	49
Butanal	n-Butiraldehído	$CH_3CH_2CH_2CHO$	76
Benzaldehído	Benzaldehído	C_6H_5—CCHO	180
Tricloroetanal	Cloral	Cl_3CCHO	98

polimerización del grupo CHO lo hace un constituyente importante en la fabricación de plásticos.

Cetonas. Cuando el átomo de hidrógeno del grupo CHO se reemplaza por un radical orgánico como el CH_3 es posible formar otra clase distinta de compuestos llamados cetonas. Se caracterizan por el grupo funcional.

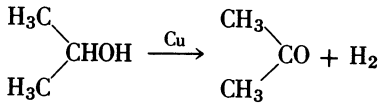
En la tabla 5 se dan los nombres y las fórmulas de algunas cetonas típicas, junto con sus puntos de ebullición.

Las cetonas pueden prepararse por oxidación del grupo CHOH de un alcohol secundario:

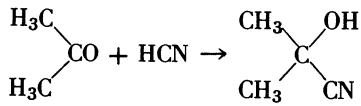


Alcohol isopropílico — Acetona

Se puede obtener el mismo producto por deshidrogenación del alcohol a altas temperaturas:



Como los aldehídos, las cetonas efectúan reacciones de adición. Sin embargo, son menos activas que aquéllos, tanto en éste como en otros aspectos químicos



Cianhidrina de la acetona

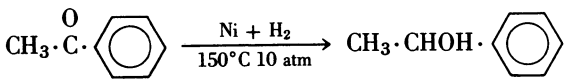
TABLA 5. Cetonas

Fórmula	Nombre	Punto de ebullición (°C)
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	Acetona	56.1
$CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$	Metil etil cetona	79.6
$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$	Dietil cetona	101.7
$CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$	Metil propil cetona	101.8
$C_3H_7 \cdot CO \cdot C_3H_7$	Di-*n*-propil cetona	143.5
$C_3H_7 \cdot CO \cdot C_3H_7$	Di-isopropil cetona	123.7

TABLA 6. Acidos carboxílicos

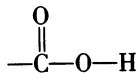
Nombre sistemático	Nombre común	Fórmula estructural	Punto de ebullición (°C)	K_a
Metanoico	Fórmico	HCOOH	101	21×10^{-5}
Etanoico	Acético	CH_3COOH	118	1.8×10^{-5}
Propanoico	Propiónico	CH_3CH_2COOH	141	1.5×10^{-5}
Butanoico	Butírico	$CH_3(CH_2)_2COOH$	163	1.3×10^{-5}
Pentanoico	Valeriánico	$CH_3(CH_2)_3COOH$	186	1.7×10^{-5}
Hexanoico	Caprióico	$CH_3(CH_2)_4COOH$	206	1.4×10^{-5}

Pueden ser reducidas por adición de hidrógeno, para dar alcoholes secundarios



Acetofenona

Acidos carboxílicos. Los aldehídos, que se caracterizan por el grupo funcional CHO pueden ser oxidados para producir *ácidos carboxílicos* caracterizados por el grupo



En la tabla 6 se dan los nombres y las fórmulas de algunos de los ácidos más comunes.

Los puntos de ebullición de los ácidos son aún mayores que los de los alcoholes correspondientes, ya que tienen fuertes enlaces de hidrógeno. Los valores de la constante de disociación (K_a) aparecen también en la tabla. El fórmico es el ácido más fuerte; el ácido acético es considerablemente más débil y, a medida que aumenta la longitud de la cadena del hidrocarburo, la fuerza del ácido decrece a un mínimo y luego comienza a subir ligeramente.

Estos ácidos pueden ser preparados también por la oxidación de los alcoholes:

$$CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

pero un procedimiento menos usual es la reacción de Grignard. Los halogenuros alifáticos como CH_3CH_2Cl pueden unirse con metales como el magnesio para formar los reactivos de Grignard (CH_3CH_2MgCl).† Cuando a estos compuestos disuel-

† A la fecha hay evidencia suficiente para sugerir que el reactivo de Grignard es realmente $Mg(C_2H_5)_2 \cdot MgCl_2$.

tos en éter, se les pasa dióxido de carbono a bajas temperaturas, se forma una sal que da un ácido, después de hidrolizar.

$$CH_3CH_2MgCl + CO_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(=O)(-O-MgCl) \xrightarrow{+ H_2O} C_2H_5COOH + Cl \cdot Mg \cdot OH$$

Estos ácidos carboxílicos reaccionan en muchos casos como los ácidos inorgánicos ordinarios. Forman sales como el CH_3COONa. Reaccionan con los alcoholes para formar una clase importante de sustancias llamadas ésteres.

$$\underset{\text{Acido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Etanol}}{CH_3CH_2OH} \rightleftarrows \underset{\text{Acetato de etilo}}{CH_3COOCH_2CH_3} + H_2O$$

Los ácidos carboxílicos se encuentran ampliamente distribuidos en productos naturales y los nombres triviales de ellos se basan en su origen. El *ácido fórmico* se encuentra en las hormigas; el nombre se deriva de la palabra latina para este insecto. El ácido butírico se encuentra en la mantequilla rancia. El ácido caproico se encuentra en la mantequilla de cabra, el nombre se deriva también del latín.

Aminas. Al igual que el átomo de hidrógeno se puede reemplazar por un OH en un compuesto orgánico, también se puede reemplazar por un grupo NH_2. Los compuestos que contienen el grupo funcional NH_2 se llaman *aminas*. Estos compuestos se parecen a los alcoholes, como era de esperarse, ya que el NH_2 y el OH son isoelectrónicos; sin embargo, hay diferencias notables entre ellos.

En la tabla 7 aparecen algunas aminas; éstas se derivan del amoniaco reemplazando respectivamente, uno, dos o tres átomos de hidrógeno por otros grupos orgánicos. Del mismo modo como tenemos *alcoholes* con un grupo OH y *éteres* con un grupo ROR, tenemos aminas primarias RNH_2, aminas secundarias R_2NH, y aminas terciarias R_3N.

Las aminas se pueden preparar por la reacción de halogenuros orgánicos con amoniaco:

$$CH_3Cl + NH_3 \rightarrow CH_3NH_3Cl \rightarrow CH_3NH_2 + HCl$$

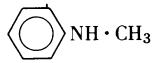
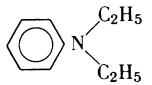
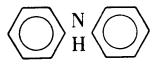
Otro método para reemplazar hidrógeno por nitrógeno, se inicia con la nitración de un compuesto:

$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Luego, el producto (en este caso el nitrobenceno) se reduce. Esto se puede llevar a cabo tratando el nitrocompuesto con hierro en presencia de vapor.

$$4C_6H_5NO_2 + 9Fe + 4H_2O \xrightarrow[HCl]{\text{Indicios de}} 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4$$

TABLA 7. Aminas

		(°C) Punto de ebullición
Amoniaco	NH_3	−33
Metil amina	$CH_3—NH_2$	− 6
Etil amina	$CH_3—CH_2—NH_2$	17
Propil amina	$CH_3—CH_2—CH_2—NH_2$	49
Isopropil amina	$CH_3—CHNH_2—CH_3$	34
Dimetil amina	$CH_3—NH—CH_3$	7.4
Trimetil amina	$CH_3—N(CH_3)—CH_3$	3.5
Anilina		184.3
Metil anilina		196
Dietil anilina		215.5
Difenil amina		256
Trifenil amina	$(C_6H_5)_3N$	345

Las aminas reaccionan con agua de modo parecido al amoniaco:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$
$$RNH_2 + H_2O \rightleftarrows RNH_3^+ + OH^-$$
$$R_2NH + H_2O \rightleftarrows R_2NH_2^+ + OH^-$$
$$R_3N + H_2O \rightleftarrows R_3NH^+ + OH^-$$

Son bases típicas y forman sales con ácidos:

$$CH_3NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow (CH_3NH_3)^+(HSO_4)^-$$

Raccionan con cloroformo para formar los compuestos llamados isocianuros:

$$3KOH + C_6H_5NH_2 + CHCl_3 \rightarrow \underset{\text{isocianuro}}{C_6H_5NC} + 3KCl + 3H_2O$$

Luego, al calentarse, el carbono y el nitrógeno sufren una trasposición y resulta un compuesto llamado cianuro.

$$\underset{\text{Isocianuro}}{C_6H_5NC} \xrightarrow{\text{Calor}} \underset{\text{Cianuro}}{C_6H_5CN}$$

Otros grupos. Antes de pasar a considerar la parte que desempeñan en los procesos vitales los compuestos orgánicos, centraremos nuestra atención en varios tipos de compuestos orgánicos que se encuentran frecuentemente. Estos se dan en la tabla 8 y constituyen un ejemplo de la casi infinita variedad de estructuras que se pueden obtener combinando el carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre de varias maneras. La mayor parte del resto de los elementos de la tabla periódica también pueden unirse en estas estructuras de modo estable. Parece no haber límite en la complejidad que pueden tener estos compuestos, si no es sólo la habilidad y la paciencia del químico orgánico. Moléculas muy grandes, que contienen miles de átomos "unidos" en su lugar, se han sintetizado en el laboratorio. Con todo, a pesar de nuestro conocimiento científico, la naturaleza todavía es el artífice por excelencia. Aun en la forma de vida más simple, estos mosaicos moleculares están unidos por acciones bioquímicas naturales en forma más compleja de lo que lo puede hacer un científico.

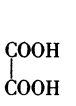
ALGUNOS ASPECTOS DE LA BIOQUIMICA

Es bien sabido que la vida nos rodea y nos acompaña constantemente, tanto en la escala microscópica como en la macroscópica. Pero, consideremos por un momento las complicadas reacciones químicas que tienen que ocurrir para que movamos el dedo meñique, para parpadear, para leer esta frase; la vida es algo común, pero milagrosamente complicado. Durante cada segundo del tiempo de una vida, 10^{24} átomos del cuerpo toman parte en miles de reacciones químicas. Tomado como un todo, el proceso vital es tan intrincado que la construcción humana más compleja —una red telefónica continental o un computador electrónico gigante— no son sino juguetes al compararse con ésta. Pero del mismo modo que la red telefónica y el computador están construidos con elementos simples como tubos de radio, transistores, capacitores y resistencias, los componentes del proceso vital son también simples. Y, del mismo que como la red telefónica es, en esencia, un trasmisor de energía e información preciso y complicado, así la red bioquímica de la materia viva es también un mecanismo preciso y complicado para trasmitir la energía y la entropia, los análogos termodinámicos de la información.

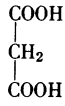
El desarrollo reciente de la teoría de la comunicación ha mostrado que hay una relación directa entre *entropia* e *información* cuando se define cada uno con precisión matemática. En la forma más simple de esta relación, el contenido de entropia es el negativo del contenido de información, cuando cada uno está medido logarítmicamente. El contenido de entropia es una medida de la probabilidad de un estado: a mayor probabilidad corresponde mayor desorden o mayor ausencia de estructura. La información es una medida de la improbabilidad de un estado; y a mayor improbabilidad se asocia un mayor orden a la ausencia de una estructura. Por tanto, hay algo más que una analogía superficial entre las redes telefónicas en la sociedad humana y las redes bioquímicas en la materia viva. No es exagerado decir

TABLA 8. Otros tipos de compuestos

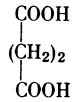
Acidos dibásicos



Acido oxálico

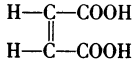


Acido malónico

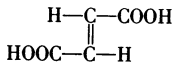


Acido succínico

Acidos dibásicos no saturados

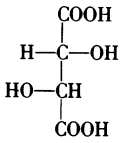


Acido maleico *(cis)*

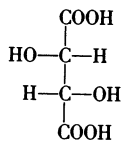


Acido fumárico *(trans)*

Acidos hidroxílicos

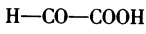


Acido dextrotartárico

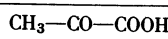


Acido levotartárico

Cetoácidos



Acido glioxílico



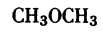
Acido pirúvico

Mercaptanos

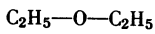
Metil mercaptano

Etil mercaptano

Eteres

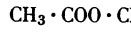


Eter dimetílico

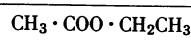


Eter dietílico

Esteres

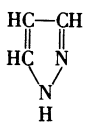


Acetato de metilo

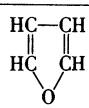


Acetato de etilo

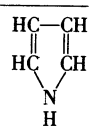
Compuestos cíclicos



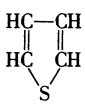
Pirazol



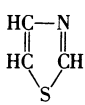
Furano



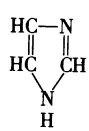
Pirrol



Tiofeno

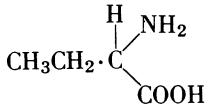


Tiazol

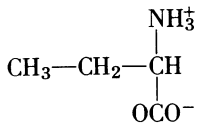


Imidazol

que las moléculas se comunican unas con otras; y es importante ver cómo las moléculas almacenan esta información o entropía comunicada. Antes de examinar el proceso bioquímico de comunicación, observemos algunos de los componentes con los cuales funciona este sistema. Muchos de éstos son moléculas muy conocidas, como el agua, el azúcar, los alcoholes y los ácidos, junto con muchas otras especies que hemos discutido antes. Las moléculas que son, a la vez, ácidas y básicas constituyen una clase especialmente importante, los *alfa-aminoácidos*. Estas moléculas se caracterizan por un grupo amino (NH_2) y un grupo ácido (COOH) unidos al mismo átomo de carbono; esto es,



Como los grupos amino son básicos, la neutralización interna ocurre con frecuencia y los aminoácidos aparecen como iones híbridos (zwitteriones), es decir, un ion que contiene tanto carga positiva como negativa, pero estas cargas están localizadas en diferentes puntos de modo que no se neutralizan mutuamente.



Los aminoácidos más importantes se muestran en la fig. 1. La designación *alfa* denota que cada molécula tiene un NH_2 unido a un átomo de carbono contiguo al grupo COOH. Como se puede ver en la figura, las moléculas a las cuales se unen los grupos COOH y NH_2 pueden ser de estructuras muy variadas. Algunas veces también están presentes más de uno de estos grupos funcionales activos. Además, puede haber grupos OH presentes junto con átomos de otros elementos, tales como azufre y yodo.

El COOH y el NH_2 facilitan la unión de estas moléculas con otras. Puede haber formación de la sal o del éster en el grupo COOH, o una unión algo más débil por la ligadura de hidrógeno. Pero el hecho de tener un grupo ácido en un extremo y un grupo básico en el otro significa que esta molécula es una unidad de construcción de gran versatilidad.

En el tejido vivo encontramos estos aminoácidos combinados en grandes moléculas llamadas *proteínas*. Estas tienen pesos moleculares que varían de 10^4 a 10^7. Estas cadenas de aminoácidos son también llamadas *polipéptidos;* en ellas la ligadura principal de las moléculas se forma entre el grupo NH_2 de una molécula y el grupo COOH de otra; estos dos se juntan con eliminación de agua para formar una ligadura *péptida*.

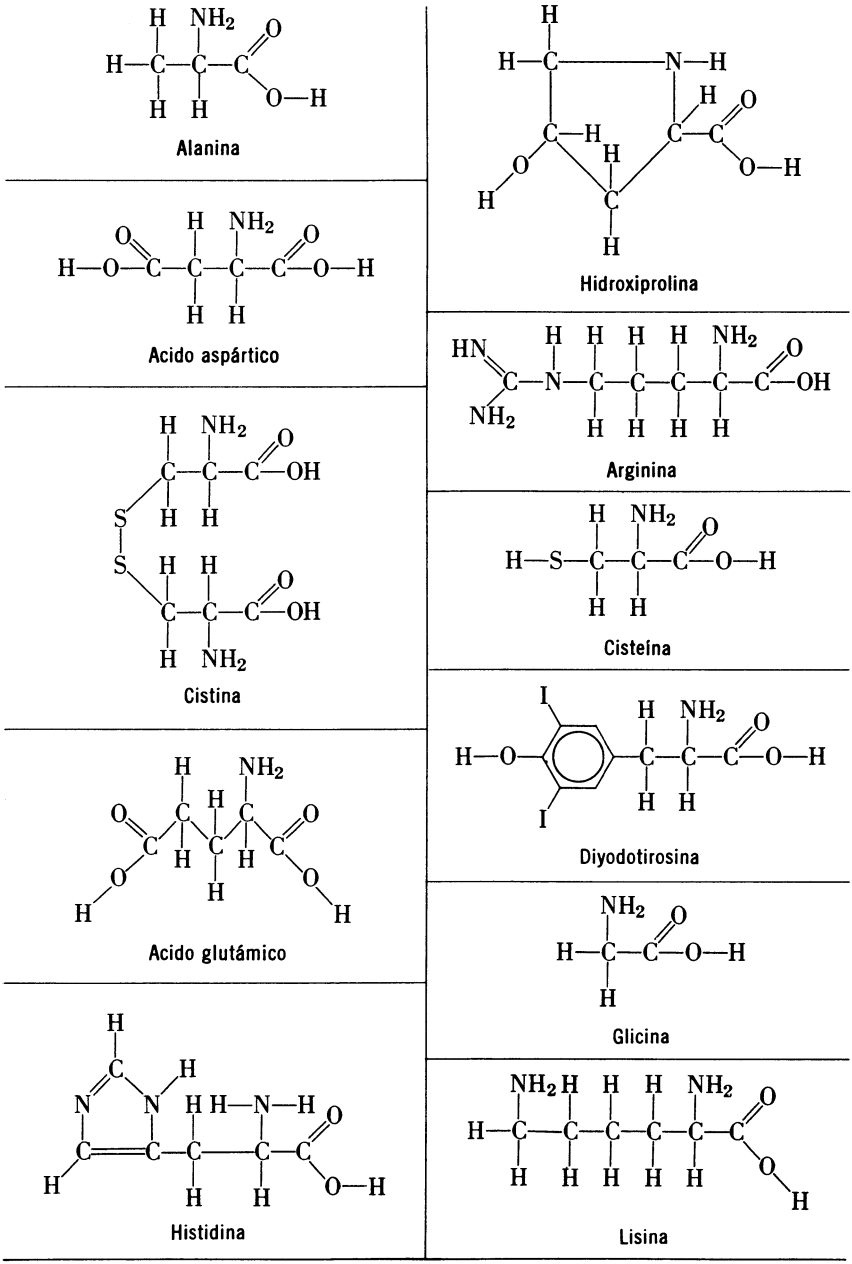
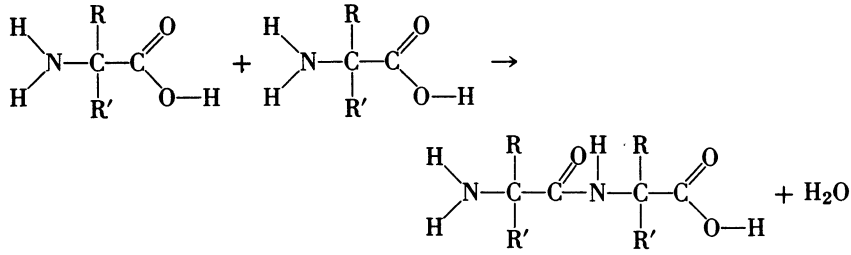


Fig. 1. Aminoácidos.



Cuando dos aminoácidos se unen, tenemos libre todavía un grupo ácido en la molécula resultante; por lo tanto, puede ocurrir que la reacción anterior se repita con la formación de cadenas aún más largas. En la proteína llamada *insulina*, hay cuatro cadenas polipéptidas; dos de éstas contienen 30 moléculas de aminoácidos y las otras dos veintiuno. Las cadenas están unidas entre sí por enlaces S—S que provienen del azufre de la cistina (ver fig. 1). La secuencia de los aminoácidos en estas cadenas ha sido determinada por el bioquímico inglés Sanger y sus colaboradores. Estas cadenas polipeptídicas tienen una forma geométrica específica. Linus Pauling y sus colaboradores han obtenido evidencia sobre la naturaleza de esta forma geométrica, la cual muestra que las cadenas se tuercen en una hélice que ahora generalmente se llama hélice α. Cuando se unen las cadenas de proteína para formar material como el cabello o cuerno animal, se pueden torcer juntas varias cadenas, de modo muy parecido a los manojos de fibras que hacen una cuerda.

Los aminoácidos junto con los azúcares, alcoholes, fosfatos y muchas otras moléculas relacionadas, constituyen los componentes de la red bioquímica que forma una sola célula biológica. Lo particular de una célula proviene más de la manera en que las moléculas integrantes se unen que del número y las clases de estos componentes. Para lograr individualidad, es necesario tener una variedad de secuencia de combinación. Es esta variedad de secuencias la que provee el patrón particular de la entropía o información. Las secuencias diferentes caracterizan a las células diferentes y determinan los distintos patrones de reacción para las pequeñas moléculas que se unen para formar macromoléculas. En esta sociedad molecular, tales moléculas con estas secuencias son los soberanos que dan las órdenes a las moléculas que son simples objetos, de modo que resulta un patrón ordenado de actividad.

Uno de los tipos importantes de la actividad biológica es el crecimiento. El foco de las fuerzas que dirigen el crecimiento se llama genes. Creemos que un gene es una molécula de ácido desoxirribonucleico, generalmente abreviado por DNA. Dado que una molécula de DNA siempre tiene las mismas partes constitutivas, éstas pueden hallarse unidas en millones de diferentes secuencias. Así, mientras que todas las moléculas de benceno son exactamente iguales, hay millones de variedades no mencionadas de DNA, todas hechas de partes similares, pero cada una difiriendo en la secuencia de estas partes.

Los constituyentes centrales de DNA son cuatro clases de moléculas: 1) adenina, 2) timina, 3) citosina, 4) guanina. Están enganchados como peldaños de una esca-

lera entre hileras alternadas de moléculas de un azúcar (pentosa) y moléculas de fosfato, que forman las partes laterales de la escalera a la izquierda y a la derecha. La estructura externa de esta escalera se aprecia en la fig. 2*a*; la fig. 2*b* expone las partes componentes separadas. En la fig. 3 se muestran dos de los barrotes de la escalera con los átomos representados individualmente. Hay abundantes evidencias de que *sólo* estos cuatro constituyentes intervienen en los DNA de los barrotes de la escalera. La variedad casi infinita de células biológicas difiere en sus componentes hereditarios *sólo* en el orden en que se presentan éstos. Los escalones de la escalera consisten en A, adenina-timina; T, timina-adenina; C, citosina-guanina; o G, guanina-citosina. No pueden presentarse otros escalones. Los peldaños están formados por enlaces de hidrógeno dobles o triples (representados por líneas punteadas en la fig. 2*a*), y la geometría es tal, que la adenina-timina forman el doble y la citosina-guanina el triple. No se presentan enlaces cruzados como la de adenina-citosina o la de timina-guanina. Marcando cada uno de estos escalones o peldaños por su letra inicial, vemos que el DNA particular mostrado en la fig. 2*a* se deletrea como

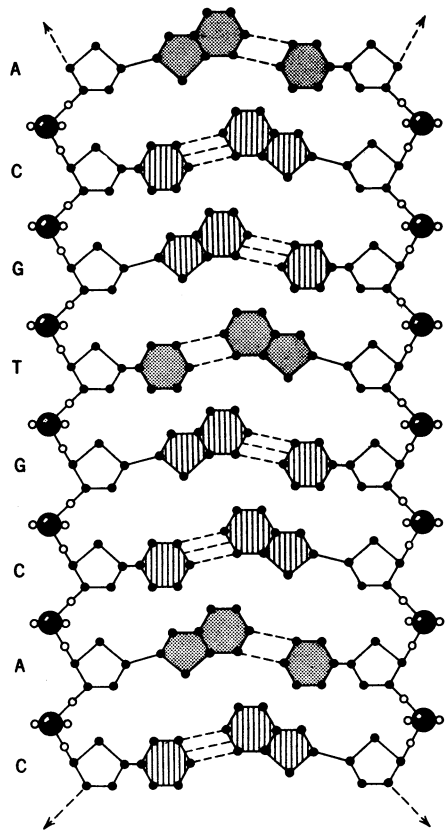


Fig. 2*a*. Sección de cadena de DNA. T = timina-adenina; C = citosina-guanina; A = Adenina-timina; G = guanina-citosina. (Representación simplificada.)

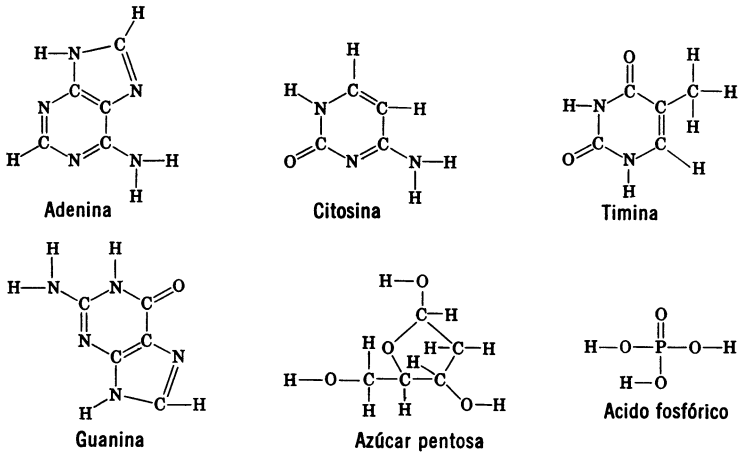


Fig. 2*b*. Constituyentes del DNA.

el mensaje: ACGTGCAC. No hemos aprendido todavía el idioma de los genes y, por lo tanto, no podemos traducir este *mensaje;* puede ser la orden para construir glicil-prolina o treonil glutamina. Sabemos que esta clave específica, significa el orden de la posición de una clase de amonoácidos en la cadena de una proteína. El DNA sirve como un regulador de crecimiento.

Pero, si se va a reproducir una célula, de alguna manera debe hacerse en el proceso el DNA por sí mismo. Este es el alma del mecanismo de la herencia. Se ha sugerido que, cuando ocurre la gestación, el DNA se desdobla y se rompen las ligaduras indicadas por las líneas punteadas en la fig. 2*a*. Como los filamentos de fosfato-pentosa se conservan en cada mitad, esto sirve como modelo para la construcción de moléculas de DNA. En el flúido que contiene las moléculas simples componentes del DNA, la parte superior de la orilla izquierda se puede unir sólo a la timina, el siguiente escalón puede sólo unirse a la guanina, y así sucesivamente hacia abajo de la escalera. Por lo tanto, la orilla izquierda reproduce, cuando reacciona, toda la molécula de DNA. De modo similar, la orilla derecha se une a las moléculas apropiadas asequibles en el flúido que la rodea y construye aún otra copia del DNA original; de modo que hay ahora dos moléculas idénticas del DNA donde sólo había una cuando empezó el proceso.

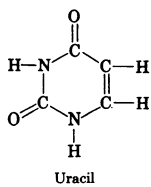


Fig. 2*c*. Constituyentes especiales del RNA.

La información que hay en la molécula de DNA no tan sólo se autoduplica sino que también dirige la síntesis de una multitud de moléculas proteicas en el interior de la célula mediante una serie de reacciones que mezclan otros tipos diversos de moléculas en cadena, llamadas colectivamente RNA (ácidos *ribunucleicos)*. Estos son similares en el patrón general de su estructura a un filamento individual del DNA, tal como se encuentra cuando se rompen los enlaces de hidrógeno y los dos filamentos complementarios quedan desunidos. Sin embargo, las moléculas de RNA varían en longitud y todas son mucho más cortas que la cadena total del DNA. También contienen la unidad molecular *uracilo* en lugar de la *timina*, que se encuentra en el DNA. Como se mostró en la fig. 2*c*, la única diferencia entre el uracilo (U) y la timina (T) es que el primero está en un átomo de hidrógeno en lugar del grupo metilo que está en el último. Las reacciones de síntesis de una proteína por el RNA son como sigue:

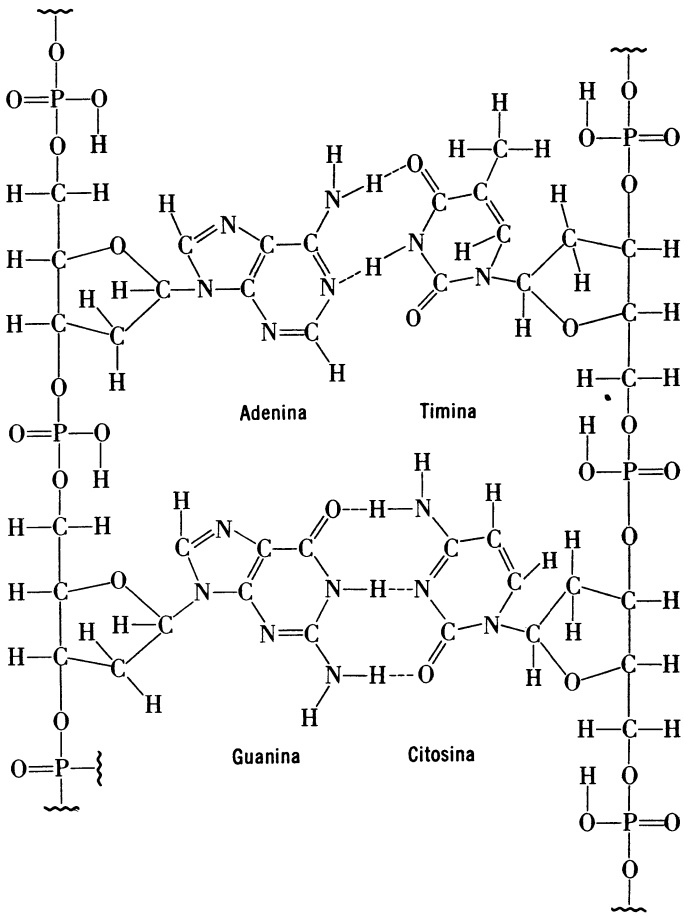


Fig. 3. Eslabones de entrecruzamiento en el DNA.

1. El filamento solitario del DNA con los enlaces H libres "atrae" hacia él las unidades moleculares complementarias presentes en el flúido del citoplasma; G atrae a C, C atrae a G, T atrae a A, pero A atrae a U. Así la información deletreada en el lenguaje GACT (de cuatro letras) de las moléculas del DNA es *traducido* en el lenguaje GACU (de cuatro letras) para varias moléculas de RNA.

2. Entonces estas moléculas "mensajeras" de RNA emigran hacia unas partículas que hay en la célula llamadas *ribosomas*, las cuales actúan como máquinas impresoras controladas por cinta perforada. "La cinta perforada" es el RNA, que se alimenta en un punto al ribosoma, mientras que otras moléculas del "diccionario" RNA toman diversos aminoácidos (del tipo libre) procedentes del flúido ambiental. La acción de cinta perforada del RNA que se está introduciendo en el ribosoma resulta en enlaces de extremo con extremo de las moléculas del amino-

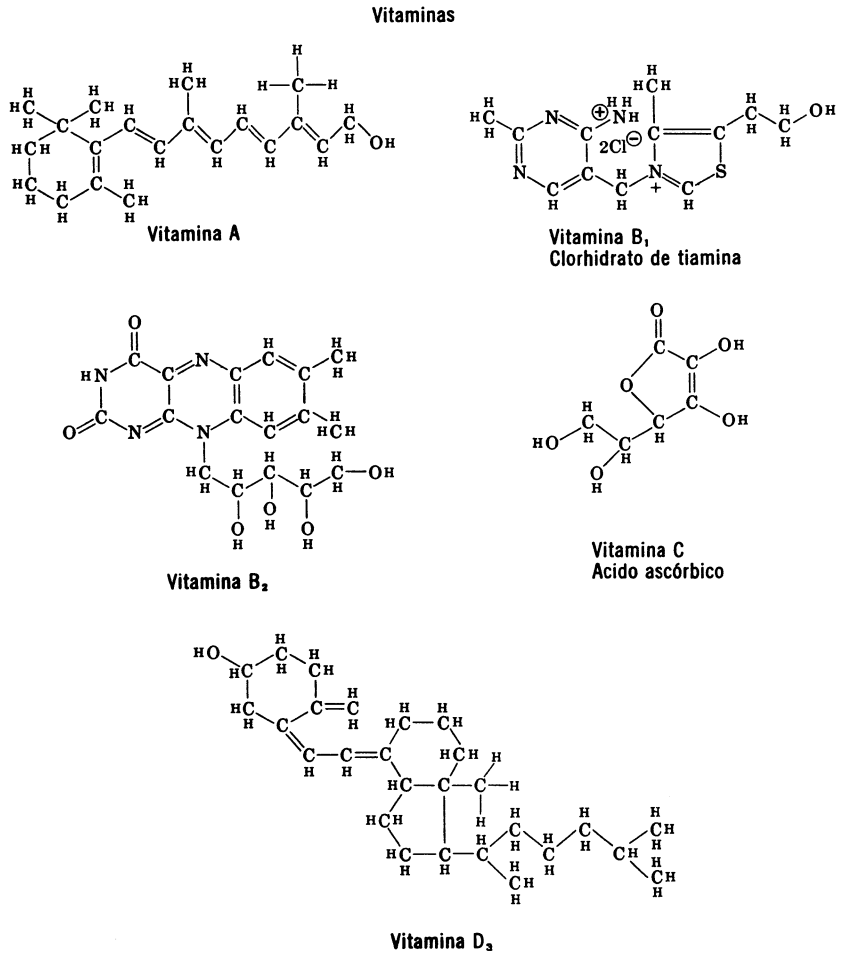
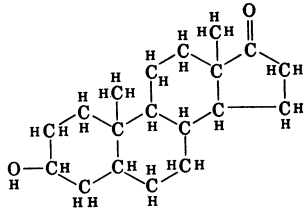
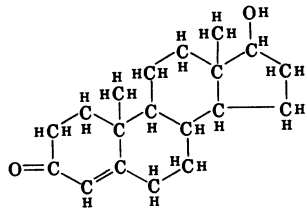


Fig. 4. Moléculas de bioquímica.

Hormonas sexuales

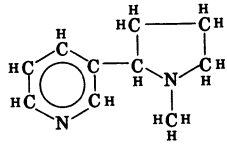


Androsterona

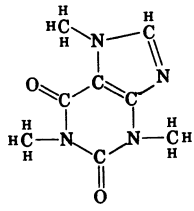


Testosterona

Drogas estimulantes

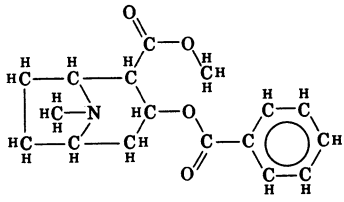


Nicotina

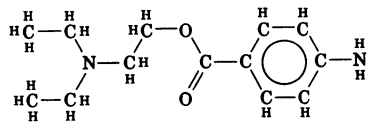


Cafeína

Anestésicos locales

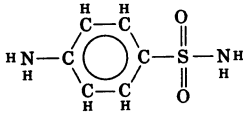


Cocaína

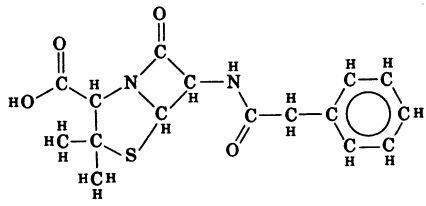


Procaína

Antibióticos



Sulfanilamida



Benzil penicilina G

Fig. 4. (Continuación).

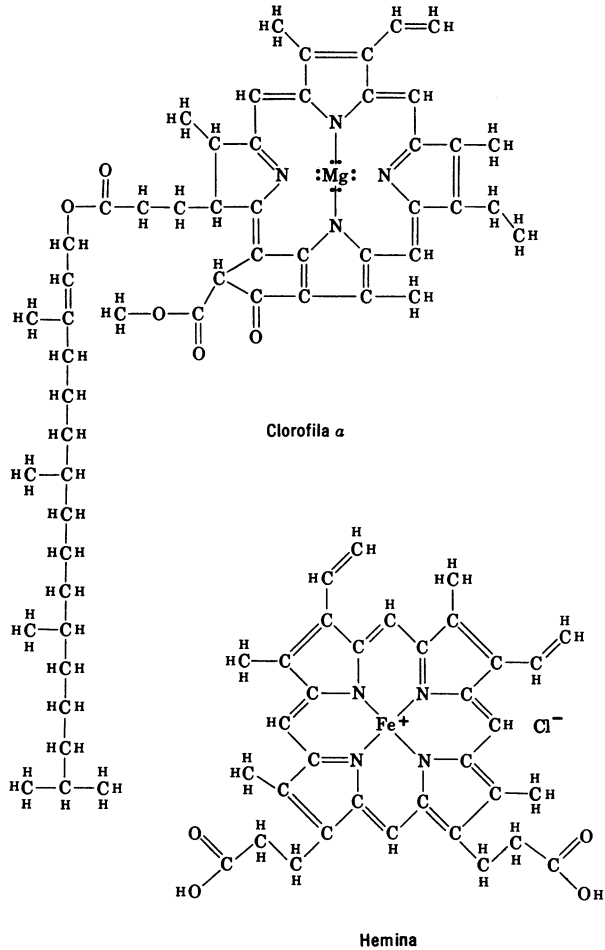


Fig. 4. (Continuación.)

ácido formándose una cadena de proteína (como en una línea de fabricación) la cual es expulsada del ribosoma y usada en reacciones subsecuentes. El *orden* de las 20 o más diferentes clases de moléculas de aminoácido, que son las unidades de la cadena proteica, corresponde a la información que había en el DNA original, pero representada de nueva manera, el lenguaje AMAC (AMino-ACido). La información del DNA original en el lenguaje GACT (de cuatro letras) ha sido traducido al lenguaje GACU (de cuatro letras) y finalmente traducido en el ribosoma al lenguaje AMAC (de veinte letras).

Muchas de las cadenas de proteínas sintetizadas de esta manera pasan a constituir las enzimas, las cuales por medio de su acción catalítica específica controlan la mayor parte del laberinto de las reacciones bioquímicas que constituyen los procesos vitales.

Moléculas de interés farmacológico. La química ha progresado mucho, no sólo aclarando la naturaleza de las sustancias de las cuales está hecha la materia viva, sino también por dilucidar la estructura de aquellas sustancias especiales como las vitaminas, hormonas y drogas que tienen influencia en la materia viva. En nuestro breve vistazo no hay espacio para desarrollar estos temas con algún detalle, pero en la fig. 4 incluimos el diagrama estructural de algunas de las moléculas más conocidas e importantes. Estas fórmulas estructurales ilustran la variedad de formas espaciales encontradas en las moléculas que tienen interés bioquímico.

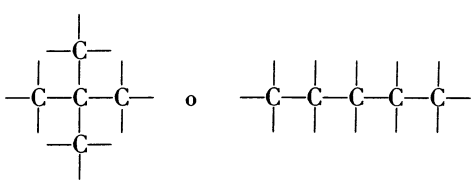
PROBLEMAS

1. La energía de enlace N≡N es 224 kcal. Usense los datos de la pág. 720 para calcular $\Delta H°$ para la reacción

$$3N_2(g) + 4H_2(g) \longrightarrow H{-}\underset{H}{N}{-}\underset{H}{N}{-}\underset{H}{N}{-}\underset{H}{N}{-}\underset{H}{N}{-}\underset{H}{N}{-}H(g)$$

Basándose en estos cálculos, ¿será $\Delta G° > 0$ o $\Delta G° < 0$? Explíquese.

2. ¿Cuál de los siguientes pentanos



se esperaría que tuviera un punto de fusión mayor? No se muestran los átomos de hidrógeno y no es necesario tomarlos en cuenta. Explíquese.

3. ¿Sería de esperar que el propanol secundario tuviera un punto de fusión mayor que el primario? Explíquese.

4. Utilizando reacciones empleadas en este capítulo, desarróllese una serie de pasos que conduzcan a la preparación de

(a) butano normal a partir de etileno;
(b) alcohol etílico a partir de acetileno;
(c) acetato de etilo a partir de etileno;
(d) etilamina a partir de etileno.

5. El enlace de hidrógeno es importante en los alcoholes y en los ácidos pero no en los aldehídos. Explique esto.

6. Si *cualquier* par de las cuatro aminas que se muestran en la fig. 2*b* pudieran unirse mediante enlace de hidrógeno formando "peldaños" en la "escalera" de DNA, ¿cuántas clases diferentes de "peldaños" serían posibles?

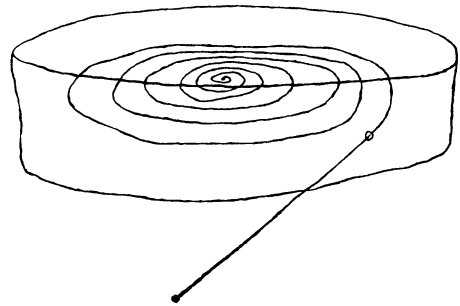
7. ¿Cuál de las moléculas de la fig. 4 sería básica? ¿cuál sería ácida?

8. El $CaCl_2$ es un compuesto iónico que forma el hidrato $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Si está en contacto con el CH_3OH, forma el compuesto $CaCl_2 \cdot 4CH_3OH$. En el texto se afirma que esto ejemplifica la similitud del CH_3OH, con el agua. En vista de ello, dedúzcase el arreglo del CH_3OH en un cristal de $CaCl_2 \cdot 4CH_3OH$. ¿Por qué es 4 la coordinación para el alcohol y 6 para el hidrato?

9. El punto de fusión del benceno es $+5°$ C; el punto de fusión del fenol es 41° C. ¿Pueden aplicarse los argumentos de la pág. 731 para deducir esto? Explíquese con detalle.

10. ¿Tendrá isómeros ópticos la forma lineal de la glucosa?

27



Química nuclear

De la misma manera que el concepto del átomo como una partícula dominó la mentalidad científica en el siglo diecinueve, así el concepto de partícula también dominó las primeras teorías sobre el núcleo atómico. Los científicos eran partidarios de considerar la estructura del núcleo como algo parecido a una colección de partículas, del mismo modo que la molécula se consideró como una colección de átomos, ya que las partículas α y β eran emitidas por el núcleo.

Aun hoy día, se usan estos términos de partículas en las disertaciones sobre estructura nuclear. Hablamos del núcleo de un átomo pesado como constituido de una combinación de protones y neutrones; decimos que el neutrón se rompe espontáneamente en un protón y un electrón; y hablamos del electrón, protón, neutrón y partículas relacionadas como *partículas fundamentales*. Estos términos son necesarios para formar un lenguaje científico para describir fenómenos nucleares. Pero, a medida que la ciencia ha progresado, se ha hecho más y más evidente que debemos considerar, no sólo el aspecto de las partículas, sino también el aspecto complementario ondulatorio, tanto dentro como fuera del núcleo. En este capítulo usaremos ambos puntos de vista para aclarar los fenómenos nucleares.

PARTICULAS FUNDAMENTALES

¿Qué es una partícula fundamental? Hace unos cuarenta años la respuesta parecía clara: era aquélla que no podía transformarse en otra, que no se derivaba de alguna otra, que, consecuentemente, tenía todo el tiempo una clase de comportamiento invariable y, por lo tanto, se le dio el nombre de *fundamental*. Había como media docena de tales partículas de las que parecía que estaba hecho todo el universo. Entre estas, el par más importante era el electrón y el protón, y se pensó que el núcleo estaba constituido por combinaciones de ambos. Se sumaban suficientes protones para que correspondieran a la masa del núcleo, entonces se agregaban bastantes electrones para neutralizar parte de la carga positiva y que resultara la carga neta positiva observada; y de este modo se tenía, tanto la masa, como la carga positiva. Pero, después de muchas observaciones de degradación nuclear

y, particularmente, cuando fue posible producir radiactividad artificial y trasmutaciones nucleares, se aclaró que era equivocado considerar que el electrón existía independientemente en el núcleo.

Después, los científicos adoptaron el modelo de un núcleo constituido por protones y neutrones. Por muchas razones, esta consideración dio una explicación lógica a la química nuclear; pero quedaba aún el hecho inquietante de que el neutrón no es una partícula *estable*. Dentro del núcleo atómico puede ser estable por millones de años, pero cuando sale del núcleo, tiene una vida relativamente corta, una *vida media* de aproximadamente 13 minutos antes de descomponerse en un protón y un electrón; de modo que es algo inconsecuente llamar al neutrón partícula *fundamental*. En el universo probablemente hay muchos más neutrones estables dentro de los núcleos que inestables afuera. A medida que observamos las relaciones que existen entre la masa y la energía y cómo cambian con el tiempo, más se da uno cuenta de la complejidad del patrón del universo. En vista de la interacción entre las partículas y la dispersión de la partícula en ondas, el término *partícula* debe usarse con reservas. Y se aplican las mismas limitaciones al término *fundamental*. Esto expresa sólo un aspecto somero del flujo dinámico de la materia y la energía en el universo. Es útil hacer resaltar el modo invariable como la materia y la energía se comportan en ciertas ocasiones como en la acción de los electrones independientes. Pero, de la misma manera como el concepto de partícula es totalmente inadecuado para expresar el modo como actúan los electrones cuando son compartidos por los átomos o cuando se dispersan en los metales, el concepto de una partícula enteramente invariable es inadecuado para expresar la multitud de cambios de forma que la materia y la energía ofrecen en el núcleo y en todo el universo.

Para aclarar esto, veamos la admirable teoría de la materia y la energía propuesta por el físico inglés P. A. M. Dirac, poco después de que la teoría de Broglie acerca de la naturaleza ondulatoria del electrón fue comprobada experimentalmente y que Pauli descubrió el principio de exclusión. Dirac sugirió que todo el universo es un sistema cuántico único; en este sistema hay un conjunto numeroso de niveles de energía, de la misma manera que un átomo presenta un conjunto más simple de niveles o un conjunto más complicado en un cristal metálico. De este tratamiento elaborado con esmero, que incluyó las correcciones relacionadas con la teoría de la relatividad, él llegó a la conclusión de que en un universo debía haber, no sólo las partículas conocidas, como el electrón y el protón, sino también antipartículas, las cuales en sus propiedades fueran opuestas a nuestras partículas conocidas. Por ejemplo, predijo la existencia del positrón, que debía tener la misma masa que el electrón, pero con una carga positiva en vez de negativa. Supuso que el universo entero estaba empacado con esta antimateria que normalmente no influía en la materia ordinaria. Esta antimateria ocupaba todos los niveles de energía posibles del universo hasta un cierto valor de energía, de la misma manera que los electrones del nivel de conducción en un metal a 0° K ocupan todos los niveles de energía hasta cierto valor de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. De la misma manera que los niveles de energía superiores pueden adquirir un poco de

energía extra y moverse a través del metal, conduciendo la electricidad, Dirac postuló que algunas de las "partículas" del universo están en los niveles más altos donde pueden adquirir energía y, por lo tanto, moverse a través del universo efectuando los tipos de movimiento que observamos como los ordinarios de la materia que nos rodea.

Este concepto se criticó por otros físicos teóricos cuando se enunció; pero casi en seguida se descubrió experimentalmente el positrón, confirmando, por lo menos, una predicción de la admirable sugerencia de Dirac. Desde entonces, se han descubierto otros hechos que muestran que esta teoría tiene algo de verdad, a pesar de que hay muchos aspectos del universo que, para explicarse, requieren una teoría mucho más profunda y comprensible.

Así, cada día que pasa, los físicos nucleares están más convencidos de que es necesario cambiar la manera de pensar acerca de los fenómenos nucleares. Del mismo modo que Dirac, en su teoría inicial, enfatizó las relaciones entre las partículas en lugar de las partículas mismas, debemos reconocer que algunas clases de partículas "fundamentales" están muy interrelacionadas por medio de campos de fuerza que determinan la energía de interacción. De hecho, dos de los investigadores de este campo, Chew y Frautschi, han sugerido lo que se le ha llamado una dinámica de "correa de bota". En su enfoque cada partícula se considera como el resultado de su interacción con otras partículas. Debe su existencia a estas otras partículas, las que a su vez la deben, en parte, a ella.

Desde este punto de vista es instructivo examinar las clases de campos de fuerza por lo que interactúan las partículas. Primero, hay una *poderosa fuerza nuclear* —el tipo más vigoroso de interacción—, pero también la más limitada en su espacio, aprox. 10^{-31} cm. Siguiendo este orden hay *interacción electromagnética*, que varía inversamente con el cuadrado de la distancia. Luego hay una débil *interacción nuclear* otra vez con un alcance de aproximadamente 10^{-13} cm, pero sólo con un diezmilésimo de la potencia de la fuerte interacción nuclear. Finalmente, hay gravitación, que varía como la interacción electromagnética, inversamente al cuadrado de la distancia.

Se puede hacer una clasificación inicial con base a los tipos de interacción con el que actúan. Al presente sólo reconocemos cinco clases de "partículas" que no responden a la fuerte interacción nuclear, aunque sí a la variedad débil. Primero está el fotón que, en reposo, tiene una masa cero y es su propia antipartícula. Luego hay cuatro clases de partículas llamadas colectivamente *leptones*, y que son: el electrón (masa en reposo de 0.5 Mev),† el muón (masa en reposo de 106 Mev), y las dos clases de neutrinos (masa en reposo cero). Cada una de estas cuatro se encuentran con sus correspondientes antipartículas. Todas las demás partículas responden a la potente *fuerza nuclear* y se clasifican como bariones; hasta el presente se han reconocido unas cien de éstas. Así, el número de "partículas fundamentales" se ha elevado en cinco años desde treinta hasta un centenar, y el término "fundamental" está haciéndose menos y menos significativo.

† La masa se designa como energía mediante la ecuación $E = mc^2$. Un Mev $= 10^6$ ev.

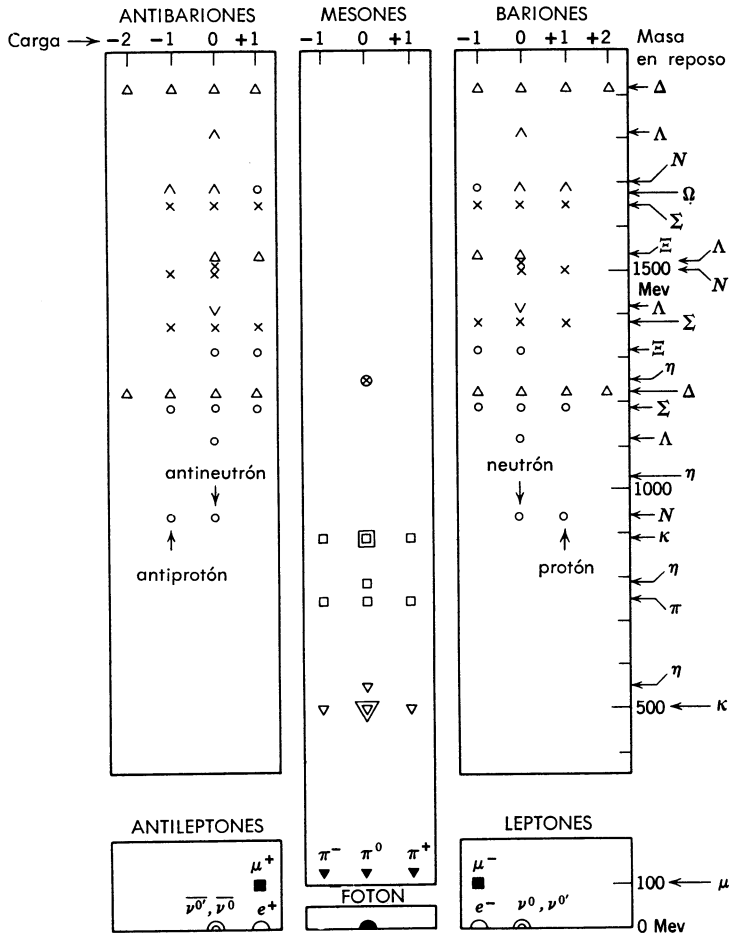
La tabla 1 es un resumen breve de información acerca de estas partículas. En la actualidad la forma más lógica para designarlas parece que no es la de nombres, sino de caracteres seleccionados, para mostrar cómo se comportan las partículas en sus interacciones con respecto a las leyes de conservación. En la tabla están enlistados algunos de su viejo nombre y varias de las nuevas designaciones; los símbolos están al lado derecho. La altura de la gráfica muestra la *masa en reposo*, como se indica en la escala de la derecha. En la parte inferior, o cerca de la línea de masa cero, por estar en reposo, hay siete partículas, leyendo de izquierda a derecha: antineutrino, antineutrino positrón, fotón, electrón, neutrino y neutrino. Precisamente arriba del positrón y el electrón quedan dos leptones; el antimuón y el muón. A continuación, en orden descendente, están los mesones más ligeros π^-, π^0 y π^+. En el cuadrado central se muestran quince tipos más de mesones. El neutrón, protón, antineutrón y antiprotón, se muestran en el nivel de 900 Mev. Arriba de ellos está el grupo de los bariones, la mayoría de los cuales han sido descubiertos en los últimos cinco años. Como señalamos en la primera edición de este libro, ésta no es una lista definitiva, sino la observación de una escena en movimiento.

ESTRUCTURA NUCLEAR

El modelo de la gota de líquido. El modelo del núcleo como una partícula, conocida como el modelo de "gota de líquido", fue propuesto por Niels Bohr en 1936. El núcleo se considera como un agregado de partículas que se mantienen juntas por una atracción mutua, de la misma manera que una gota de agua consiste en un agregado de moléculas que se mantienen unidas por la tensión superficial, que también se debe a atracciones mutuas. A medida que la gota crece, la tensión superficial decrece hasta que cualquier agitación hace que la gota se "fisione". El hecho de considerar al núcleo como un agrupamiento de las partículas fundamentales ordinarias es convincente, dado que la densidad nuclear aparece como relativamente constante desde los núcleos más ligeros, como el del hidrógeno y el helio, hasta en los más pesados que son vecinos del uranio en la tabla periódica; pero deja sin solución el problema del origen de la fuerza que mantiene las partículas en forma de "gota".

El modelo de cascarón. ¿Por qué el núcleo tiene asociados estos fenómenos de alta energía? Cuando recordamos algunas de las ecuaciones de onda de la teoría cuántica y nos damos cuenta de que en un universo real debe aplicarse el aspecto ondulatorio de estas partículas, parecen lógicos los estados de alta energía de los núcleos. Las dos ecuaciones básicas de la teoría cuántica son $E = h\nu$ y $\lambda = h/p$. Si λ es la longitud de onda y está relacionada con el momento (p) por la segunda de estas ecuaciones, vemos que, a medida que la longitud de onda es más pequeña, el momento es mayor. Si se piensa en una partícula que circula en una órbita, los momentos mayores implican energías más altas. Encontramos que las energías observadas en los cambios químicos ordinarios en que hay un intercambio de elec-

TABLA 1. Partículas subatómicas [a]



[a] De Chen, Gell-Mann y Rosenfeld.

trones y frecuentemente se emite luz, corresponden a longitudes de onda del orden de magnitud del diámetro del *átomo*. Cuando consideramos las longitudes de onda de una magnitud de un diezmilésimo del diámetro atómico o menores, se tiene una longitud comparable al diámetro del núcleo, o con fracciones simples de éste, entonces las energías se hacen mucho mayores en un factor correspondiente. Así, que es lógico encontrar energías de millones de electrón-voltios asociadas con cambios nucleares junto con la emisión de rayos gamma. También es lógico que las fuerzas dentro del núcleo sean mucho más fuertes que las interatómicas, y que puedan operar en intervalos mucho más cortos.

Todavía no sabemos casi nada de la naturaleza de estas fuerzas nucleares. Existe alguna evidencia de que se deben a la interacción entre las ondas en el núcleo, de la misma manera que la intensidad de la ligadura covalente se debe a la interacción entre las ondas de los electrones. Del mismo modo que concluimos que hay un solo tipo de onda en una ligadura en resonancia y un intercambio continuo de diferentes ondas, concluimos que las fuerzas de unión en el núcleo se deben a una onda combinada que representa simultáneamente los estados de la materia y de la energía compartidos por las partículas más conocidas.

Hay aún otra similitud entre el núcleo y los orbitales atómicos ordinarios, ya que existen varios números asociados con los niveles de energía del núcleo en muchas formas análogos a los números asociados con los niveles de energía de los electrones en el átomo. Cuando se estudia la estructura electrónica del átomo, encontramos que para el electrón se derivan los números 2, 6, 10, 14 de los tipos de vibración matemáticamente definidos, que son posibles en el continuo tetradimensional que incluye, tanto las tres dimensiones del espacio ordinario, como una dimensión de spin o giro para el electrón. Estos números son la base de las propiedades periódicas de los elementos químicos y de las repeticiones que aparecen en la estructura electrónica de los gases inertes o raros. El número total de electrones en estos átomos particularmente estables de los gases raros son 2, 10, 18, 36, 54 y 86.

Cuando se estudian las propiedades del *núcleo* en los elementos químicos, se pueden ver unas propiedades similares *casi* periódicas, como fue observado claramente por M. Goeppert-Mayer. Estas relaciones las han descrito Goeppert-Mayer y Jensen de la siguiente manera: "Exceptuando las diferencias entre el non par (y los spines y los momentos de los núcleos de A non) las propiedades generales del núcleo varían más o menos uniformemente con Z (el número de protones) y N (el número de neutrones). En una inspección más cuidadosa, se pueden observar claramente, sin embargo, algunas irregularidades marcadas. Estas están asociadas con los números de neutrones $N = 2, 8, 20, 28, 50, 82$ y 126, y los mismos números de protones. Hay muchos datos empíricos que sugieren que al llegar a los "números mágicos" pasa algo análogo al complemento de las capas en la estructura electrónica de los átomos del gas noble." (Ref. 5.)

Una de las evidencias más directas de los números mágicos aparece en la tabla de los isótopos que se encuentran en la naturaleza. En la fig. 1 aparecen en orden creciente de carga nuclear y se dibuja una línea sobre cada uno, que muestra, por su longitud, el número de isótopos estables naturales asociados con cada número atómico. Cada isótopo radiactivo natural se denota por una $\times$. Esto último debe constituir una razón de peso para estimar la estabilidad de un ordenamiento nuclear, porque el hecho de que puedan al menos existir, aun por un período corto, indica algo de estabilidad, en contraste con los ordenamientos que nunca se observan en la naturaleza.

La regularidad más obvia en esta representación es el mayor número de isótopos que se observan en los números atómicos pares comparados con los nones. Con la excepción de la anomalía del berilio, esta relación se cumple en toda la figura

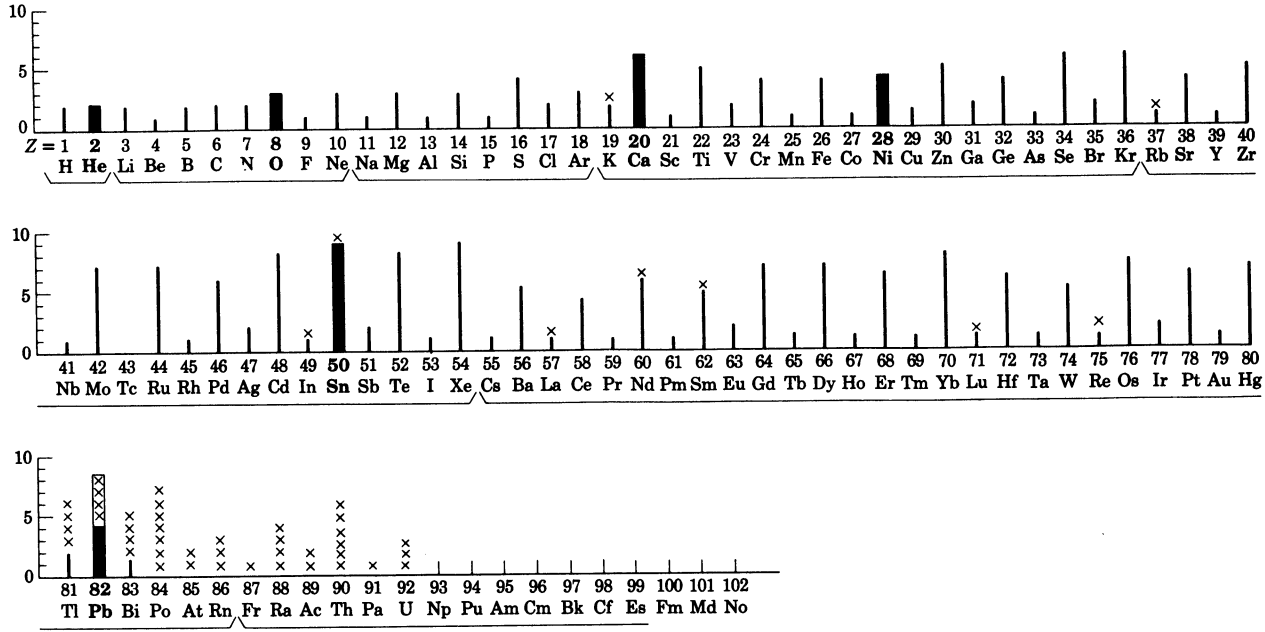


Fig. 1. Número de isótopos naturales estables que se encuentran en cantidades apreciables. Los números mágicos se presentan con líneas gruesas: 2, 8, 20, 28, 50, 82 (126); los isótopos naturales radiactivos se marcan con ×.

y es particularmente notoria en el centro de la misma. Esto sugiere que los protones nones del núcleo producen inestabilidad nuclear, de la misma manera que los electrones nones de la parte externa del átomo producen inestabilidad química. Un número impar de neutrones en el núcleo produce una inestabilidad similar.

Hay algunos lugares que son claros en la serie de los isótopos naturales entre aquellos números atómicos pares que corresponden a un número par de protones en el núcleo; los más notorios son: Ca(20), Sn(50) y Pb(82). Otra evidencia, que será aclarada en un momento, señala una estabilidad nuclear en los números que contienen 126 neutrones. Juntándolos, estos valores constituyen los *números mágicos;* sus líneas correspondientes están marcadas más gruesas para resaltar su localización.

Energía de unión. De la misma manera que hablamos de *energía de ligadura* en las moléculas, que es aquélla liberada cuando se combinan sus átomos constituyentes, también hablamos de *energía de unión* nuclear, que es liberada al combinar las partículas que la componen. En forma similar, como una alta energía de ligadura indica una estabilidad molecular notable, una energía de unión alta indica una estabilidad molecular notable, una energía de unión alta indica una estabilidad nuclear igualmente notable. La serie de energías de unión para *número de neutrones* creciente (denominado por N) en el núcleo, también muestra irregularidades que dan evidencia de la importancia de los números mágicos. De un modo global, las energías de unión varían con N siguiendo una curva suave, pero cuando N pasa por los números mágicos los valores de energías de unión caen marcadamente indicando que se pasa de una capa estable a otra diferente menos estable. Se nota el mismo tipo de cambio, en las energías de unión del protón cuando el número de los protones (Z) del núcleo aumenta y pasa por los números mágicos. Se encuentran discontinuidades similares en las energías de las degradaciones en partículas alfa y beta, en la captura de neutrones por sección transversal y para el umbral de energía de los rayos gamma que estimulan la emisión de neutrones. Tomando todos los datos, hay evidencia convincente de que los números mágicos verdaderamente denotan capas estables, y se han logrado considerables progresos al explicar esto en términos de relaciones de la mecánica cuántica más o menos similares a aquéllas que explican las capas estables para los electrones en la parte externa de los átomos.

TRANSFORMACIONES NUCLEARES

Siempre que se libera algo de energía de un átomo, se pierde un poco de masa, de acuerdo con la ecuación de Einstein $E = mc^2$ en que se expresa la equivalencia de la energía y de la masa. En las reacciones químicas *ordinarias*, la masa equivalente a la pérdida o a la ganancia de energía es tan pequeña que resulta casi imperceptible. Cuando se congela un litro de agua, posee menos energía, y, consecuentemente, menos masa; ha perdido el calor de cristalización al congelarse; pero no se han construido balanzas suficientemente sensibles como para descubrir

esta pérdida de masa. Por otra parte, cuando se unen átomos de hidrógeno para formar helio en el proceso nuclear que se lleva a cabo en el sol, la energía perdida es tan grande que hay un cambio apreciable en la masa. Podemos observar esto en los pesos atómicos. La masa del protón en unidades atómicas de masa es 1.00728. La masa del neutrón es 1.00867. Sabemos que el núcleo del átomo de helio tiene cuatro unidades de masa y dos de carga positiva, indicando que está constituida por dos protones y dos neutrones. Si tomamos dos veces la masa del protón y dos la masa del neutrón, esto da un total de 4.0319. Sin embargo, la masa del núcleo, que de hecho se observa que es de 4.0015, indica que hay menor energía en el núcleo que la que había en las partículas separadas en forma de dos protones y dos neutrones.

A medida que nos desplazamos en la tabla periódica desde el hidrógeno hacia los núcleos más pesados, éstos tienen cada vez menos energía que la de los protones y neutrones de que están constituidos cuando se hallan separados. Después del hierro, cuando se compara el peso atómico advertido con la suma de las masas de los protones y neutrones, se nota que la energía observada del núcleo es mayor que la suma de las energías de las partículas separadas. El término energía de unión nuclear se aplica a estas diferencias entre las masas observadas del núcleo y la suma de las masas de las partículas separadas, de acuerdo con un equivalente a energía.

Para ver estas relaciones de un modo más preciso, se expresa esto en forma de ecuaciones. Usemos ahora un procedimiento más completo para designar a los isótopos:

$$\text{símbolo químico} \rightarrow {}_{\text{número atómico}\,\rightarrow\, Z}X^{A\,\leftarrow\,\text{número de masa } (Z+N)}_{N\,\leftarrow\,\text{número de neutrones}}$$

A la masa real de un isótopo ordinario del carbono (${}_6C^{12}_6$) arbitrariamente se le asigna el valor exacto 12. Entonces, cuando se designa la masa atómica del ${}_1H^1_0$ con el símbolo ${}_1m^1_0$ y encontramos que ${}_1m^1_0 = 1.0073$, la masa del neutrón similarmente se encuentra que es ${}_0m^1_1 = 1.0087$. La diferencia entre la masa del núcleo y el número de masa (A) se llama *defecto de masa* y se representa frecuentemente como ${}_Z\Delta^A_N$. Generalmente, se da más información expresando esta diferencia en unidades de energía que si se hace en unidades de masa; así, que usaremos el símbolo ${}_Z\Delta^A_N$ para el defecto de masa en unidades de energía; ésta es proporcional a la energía de unión del núcleo. La constante de proporcionalidad es la velocidad de la luz (c) al cuadrado y dividida por el número de Avogadro ($\mathfrak{N}$). Por lo tanto, una unidad atómica de masa es igual a 931.5 Mev en las unidades usuales de energía.

De este modo encontramos que:

$$\text{Hidrógeno: } {}_1\Delta^1_0 = 7.3 \text{ Mev}$$

$$\text{Neutrón: } {}_0\Delta^1_1 = 8.1 \text{ Mev}$$

Para un isótopo, la energía de unión liberada al formarse el núcleo (A, Z, N) a partir de sus protones y neutrones es:

$$W = \frac{c^2}{\mathcal{N}}\left[Z\left({}_1m_0^1\right) + N\left({}_0m_1^1\right) - {}_Zm_N^A\right]$$

Por lo tanto

$$W = Z\left({}_1\Delta_0^1\right) + N\left({}_0\Delta_1^1\right) - {}_Z\Delta_N^A$$

Frecuentemente da más información examinar la energía de unión por *nucleón* en el núcleo. Esto, en ocasiones, se llama fracción de unión (f) y es igual a W/A. Numéricamente encontramos que:

$$f = \frac{{}_1\Delta_0^1 + {}_0\Delta_1^1}{2} + \frac{N-Z}{A}\frac{{}_0\Delta_1^1 - {}_1\Delta_0^1}{2} - \frac{1}{A}{}_Z\Delta_N^A$$

En la fig. 2 se representa gráficamente el valor de f contra el valor de A para los elementos desde el H hasta el U. De modo que la curva muestra el valor de la energía promedio por nucleón (protón o neutrón) liberada cuando se combina el número correcto de cada una de estas partículas para formar el isótopo en cuestión. De la misma manera que en las reacciones químicas ordinarias, esperamos que en las reacciones nucleares se formarán los productos más estables cuando las energías liberadas son mayores. Vemos, en la curva de la fig. 2, que las energías mayores liberadas se encuentran cuando se forman los núcleos vecinos al hierro. En consecuencia, estos núcleos tienen la mayor estabilidad. Hay una tendencia de los núcleos más ligeros como H para unirse por *fusión* para formar los núcleos más pesados cercanos al hierro y de los más pesados como el U a romperse por fisión del mismo modo para dar los núcleos de la izquierda de la figura más cercanos al hierro. Ambos procesos se llevan a cabo produciendo energía y dando productos

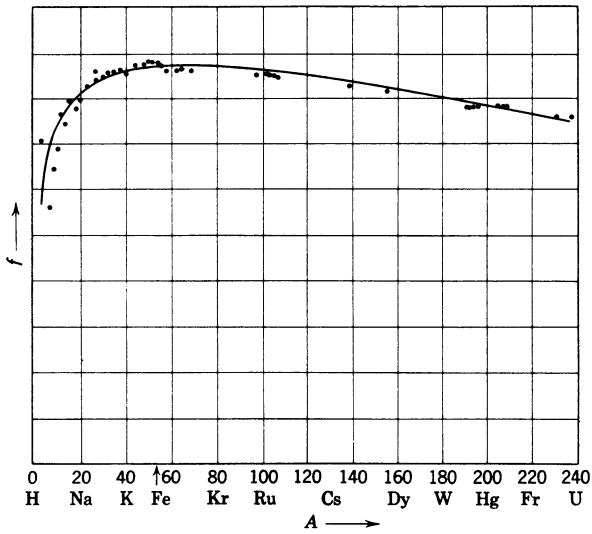


Fig. 2. Energía promedio por nucleón liberada al formar isótopos de número de masa A. (Se muestra la localización aproximada de varios elementos químicos.) (Obtenida del Mayer y Jensen, *The Shell Structure of the Nucleons*, p. 5 John Wiley and Sons Inc., 1955.)

nucleares de niveles de energía menores que los encontrados en los reactivos originales. Examinemos ahora estos dos procesos de fusión y fisión con mayor detalle.

Fusión. Durante muchos siglos, el hombre ha especulado sobre la fuente de la enorme cantidad de energía proveniente de las estrellas. Nuestro Sol da 10^{41} ergios/año, y esto, siglo tras siglo, sin que haya ninguna baja apreciable en su temperatura. ¿Qué origina esta energía? Una de las claves más prometedoras proviene de algunas observaciones hechas en las transmutaciones nucleares. En 1932, dos físicos, Cockcroft y Walton, encontraron que el núcleo de hidrógeno ($_1H^1$) y el núcleo de litio ($_3Li^7$) se pueden combinar para formar dos átomos de helio, con una pérdida resultante de masa y liberación de energía:

$$_1H^1 + {}_3Li^7 \rightarrow {}_2He^4 + {}_2He^4 + \text{energía}$$

Como en el Sol hay tanto H como He, y como la temperatura en el interior es ciertamente suficiente para provocar transmutaciones de este tipo, esto sugiere que el proceso que produce energía en el Sol incluye dos ciclos, como aquí se muestra:

Ciclo del hidrógeno

$$\begin{aligned} {}_1H^1 + {}_1H^1 &\rightarrow {}_1D^2 + e^+ \\ {}_1H^1 + {}_1D^2 &\rightarrow {}_2He^3 \\ {}_2He^3 + {}_2He^3 &\rightarrow {}_2He^4 + {}_1H^1 + {}_1H^1 \end{aligned}$$

Ciclo del carbono

$$\begin{aligned} {}_6C^{12} + {}_1H^1 &\rightarrow {}_7N^{13} \rightarrow {}_6C^{13} + e^+ \\ {}_6C^{13} + {}_1H^1 &\rightarrow {}_7N^{14} \\ {}_7N^{14} + {}_1H^1 &\rightarrow {}_8O^{15} \rightarrow {}_7N^{15} + e^+ \\ {}_7N^{15} + {}_1H^1 &\rightarrow {}_6C^{12} + {}_2He^4 \end{aligned}$$

Fisión. De la misma manera que hay una tendencia de los elementos más ligeros a descender en el sentido energético, por la fusión de sus núcleos, hay también tendencia de los elementos pesados a descender a un mínimo de la curva de energía partiendo sus núcleos. Esto se muestra en las series de cambios por los cuales los elementos como el uranio se rompen en etapas con la emisión de una o más partículas a la vez, con objeto de lograr un núcleo más ligero. Sin embargo, es posible que se efectúe un cambio mucho más espectacular en el que un elemento pesado como el uranio de hecho prácticamente se parte en dos formando dos núclos *mucho* más ligeros. A este rompimiento en gran escala se le conoce por "fisión". La primera evidencia de esto la observaron dos científicos alemanes, Hahn y Strassman, en enero de 1939; descubrieron que se inducía por el impacto de un neutrón sobre el U^{235}:

$$_{92}U^{235} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{56}Ba^{140} + {}_{36}Kr^{93} + 3\,{}_0n^1$$

Esta ecuación es de un tipo tal, que se pierde el significado del proceso si cancelamos los neutrones de ambos lados, como estaríamos tentados de hacer, tal como simpli-

ficamos las ecuaciones químicas ordinarias. Aquí es necesario mostrar a la izquierda la entrada del neutrón en el núcleo del uranio que provoca la iniciación del proceso de rompimiento; como resultado, se producen un núcleo de bario, uno de kriptón y *tres* neutrones. Si cada uno de estos neutrones golpea otros núcleos de uranio-235, entonces cada uno de estos generará tres neutrones más, de modo que el neutrón inicial en el primer paso ha producido 9 neutrones. Un proceso de este tipo se conoce como *reacción en cadena* del tipo ramificado; de inmediato pareció que esto ofrecía la posibilidad de liberación de energía en gran escala. Esto es exactamente igual que darle a los bolos en el suelo. Supóngase que los bolos están a un metro o metro y medio de distancia; si uno de ellos cae, es posible que derribe uno que otro bolo; pero hay poca oportunidad de que pase algo más que esto. Sin embargo, si los bolos están juntos, un solo bolo que se caiga puede derribar otros tres, y cada uno de éstos derribar tres más hasta un total de nueve y pronto todos los bolos estarán en el suelo.

El proceso de fisión del uranio es muy parecido a esto. El isótopo del uranio que tiene la masa 235 se encuentra en el mineral natural de uranio en una cantidad poco menor de 1%. Cuando un neutrón choca con un núcleo de U^{235}, éste se puede descomponer y producir tres neutrones; pero hay muy poca probabilidad de que éstos choquen con otro núcleo de U^{235}. Son muy capaces de chocar con núcleos de U^{238}, que son más abundantes y con esto termina la reacción en cadena incipiente. Sin embargo, se puede concentrar el isótopo raro y hacer una pelota de uranio metálico, que es prácticamente U^{235} puro; si estos núcleos quedan suficientemente juntos, entonces se vuelve tan grande la densidad de la emisión de neutrones que se inicia la reacción. Esto se verificó experimentalmente, por vez primera el 2 de diciembre de 1942, en Chicago; y se demostró que esta reacción podía ocurrir explosivamente en Alamogordo, Nuevo México, en julio de 1945; poco después de esto se usaron las bombas atómicas. De los resultados que se han publicado, se dedu-

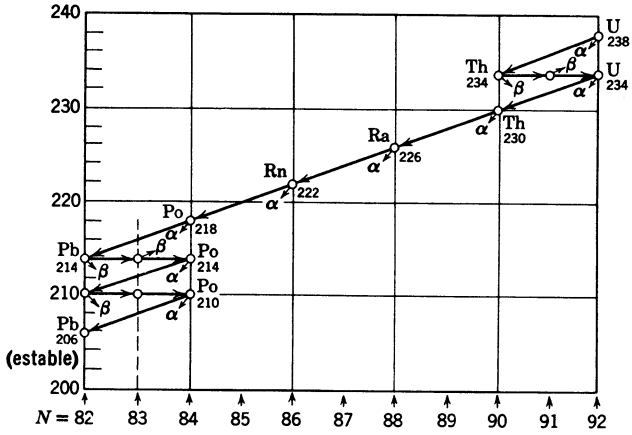


Fig. 3. Series radiactivas del uranio.

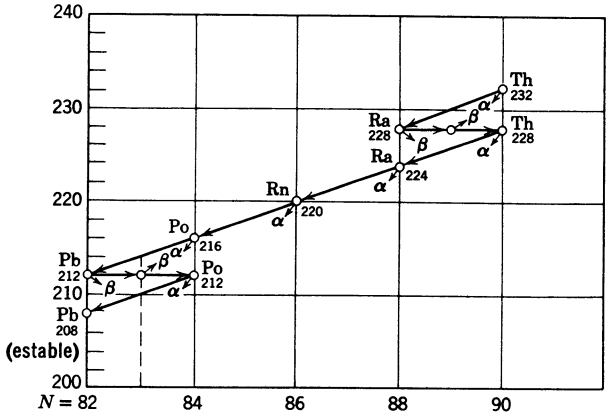


Fig. 4. Series radiactivas del torio.

ce que la pequeña pelota de uranio se encierra en una cápsula con un explosivo químico hecho en la forma usual de átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno. Cuando se detonó el explosivo químico, la pelota de uranio se comprime hasta un punto en el que la densidad de los neutrones es suficiente para poner en marcha la reacción en cadena. Unos cuantos kilos de uranio en esta bomba, cuando se produce la reacción nuclear, liberan una fuerza exposiva de 20,000 toneladas de TNT. El isótopo U^{235} es el único núcleo que existe en la naturaleza que efectúa fisión en cadenas de este tipo. Sin embargo, se ha logrado hacer uso de trasmutaciones inducidas artificialmente, para producir otros núcleos que se descompondrán en forma similar. Ahora examinaremos con más detalle semejantes trasmutaciones nucleares en las que un elemento se cambia en otro.

Series de radiactividad natural. Poco después de que se hicieron los descubrimientos iniciales de la radiactividad, se hallaron dos de las más importantes series de transformaciones radiactivas que se encuentran en la naturaleza. Una de éstas empieza con el uranio mismo y se conoce como serie de uranio-actinio. La otra principia con el elemento torio. En la fig. 3, se muestran los cambios que da la serie del uranio. Primero observamos que el uranio (U^{238}) emite una partícula α y cambia a Th^{234}. Este, a su vez, emite una partícula β produciendo un elemento que tiene una carga nuclear más, Pa^{234}. De este punto en adelante, continúa la serie de transformaciones dando como producto final Pb^{206}. En la fig. 4 se representa una serie similar que comienza con el torio.

Trasmutaciones artificiales. Desde el tiempo de los alquimistas el hombre ha soñado con la posibilidad de cambiar un elemento en otro. Se hicieron muchos intentos por medios químicos ordinarios para transformar metales abundantes, como el hierro o el plomo en oro, dado que el oro es tan valioso. Durante los siglos en que se hicieron la mayor parte de estos intentos, no se entendía la naturaleza del átomo

o de un proceso químico, y ahora podemos ver por qué todos los esfuerzos de los alquimistas estaban condenados a fallar desde su comienzo. Siglos más tarde, cuando los descubrimientos de la radiactividad dieron una visión más clara de la naturaleza del átomo y su núcleo, los científicos pusieron su atención en este antiguo problema de los alquimistas de un modo más razonable. En 1919 logró el éxito el físico inglés, Lord Rutherford, quien usó las partículas α provenientes del radio para bombardear nitrógeno y encontró que ocasionalmente una partícula α se combinaba con un núcleo de nitrógeno para producir un núcleo de oxígeno y uno de hidrógeno. Esta fue la primera trasmutación artificialmente inducida:

$$_2He^4 + {}_7N^{14} \rightarrow {}_1H^1 + {}_8O^{17}$$

Efectuar cualquier trasmutación en una escala industrial, sería muy difícil con las fuentes naturales de partículas α; para obtener un átomo gramo de material trasmutado, se necesita un proceso 10^{21} veces más eficiente que el que usó Rutherford. Hacia el año 1930, el problema se investigó por dos líneas independientes de ataque que llegaron muy cerca del éxito. Cockcroft diseñó un aparato llamado *acelerador lineal* en el cual los átomos transformados se pueden acelerar pasándolos a través de un campo electrostático grande. Más o menos al mismo tiempo Ernest O. Lawrence, experimentaba en la Universidad de California con un instrumento llamado *ciclotrón*. En este instrumento, las partículas cargadas se aceleran con el pulso de un campo eléctrico mientras se fuerzan a seguir un trayecto circular con un campo magnético. Regulando la pulsación del campo con los movimientos de las partículas, se van acelerando más y más cada vez que le dan la vuelta al círculo, y de este modo, logran velocidades comparables con aquellas partículas α del radio, en que la energía es del orden de un millón de electrón voltios (1 Mev). Fue en esta época cuando Urey, Brickwedde, y Murphy lograron aislar y demostrar la existencia del isótopo pesado del hidrógeno conocido como deuterio, $_1D^2$. Con el $_1D^2$ en el ciclotrón, mejoró rápidamente el estudio de las trasmutaciones y se adquirió un gran número de datos, que dieron, por primera vez a los científicos una visión clara de los problemas de la química nuclear. El progreso de estas máquinas hizo posible también usar partículas con mucho mayores cantidades de energía que las obtenidas normalmente de las desintegraciones radiactivas. Los nuevos instrumentos más potentes de este tipo se llaman *sincrotones de alto enfoque*. Parece que con estos aparatos es posible obtener partículas con energías 25 a 50 veces más grandes que aquéllas que poseen las partículas α normales, es decir, en el intervalo de billones de electrón voltios (25 a 50 Bev). Este es probablemente sólo el comienzo de lo que abrirá una puerta a la investigación de las trasmutaciones básicas de materia y energía.

Mientras se hacían estos estudios, otros investigadores encontraron que la naturaleza también proporciona partículas y ondas con energías mucho mayores que las asequibles en fuentes radiactivas comunes. La Tierra continuamente es bombardeada con partículas de alta energía procedentes del espacio exterior. A éstas se les da el nombre genérico de rayos cósmicos. Al principio, se desconocía la natura-

leza de los rayos cósmicos, y estamos aún lejos de conocerla a fondo, pero sabemos que estas partículas de alta energía provienen del espacio exterior, chocan con los átomos de las regiones superiores de la atmósfera e inician una serie de reacciones que producen muchas de las partículas fundamentales que se dan en la Tabla 1. Se han descubierto partículas cósmicas con energías tan altas como 10^{18} ev. Vale la pena hacer notar que nuestras fuentes naturales de partículas de alta energía son el cosmos, la más grande, y el núcleo atómico, la más pequeña.

Para estudiar las partículas de alta energía, es necesario tener muchas clases de instrumentos que descubran partículas *individuales*. Uno de éstos es la *cámara de niebla* en donde la partícula cargada, al pasar, deja un rastro como una nube que marca su ruta; la naturaleza de las trayectorias que dejan a su paso por campos magnéticos y electrostáticos son una información de mucha valor sobre la partícula. Otro instrumento se conoce con el nombre de *cámara de burbuja*. Esta cámara se llena con hidrógeno líquido bajo condiciones tales que al pasar una partícula va dejando un cordón de burbujas muy parecido a la nube de la cámara de niebla. Para obtener rutas de partículas, aunque en una forma más limitada, se dispone también de las *emulsiones fotográficas;* una partícula en movimiento puede producir un cordón de átomos energetizados en esta emulsión que, al revelar, da como resultado una línea negra. Además de todos estos métodos, se tienen los populares contadores, como el *contador Geiger*, en el que al pasar una sola partícula, inicia una reacción en cadena de ionización, produciendo finalmente un pulso eléctrico. Con esta serie de medios se han podido observar miles de transformaciones nucleares y, de este modo, se ha empezado a entender las leyes que gobiernan la interacción de la materia y la energía en el núcleo.

Para aclarar las clases de transformaciones nucleares, a continuación resumiremos varias de ellas, agrupándolas de acuerdo con la natuarleza de la reacción. Los productos radiactivos se señalan con un asterisco.

Reacciones con partículas alfa

$$_{7}N^{14} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}_{8}O^{17} + {}_{1}H^{1}$$
$$_{7}N^{14} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}^{*}_{9}F^{17} + {}_{0}n^{1}$$
$$_{18}Ar^{40} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}_{20}Ca^{43} + {}_{0}n^{1}$$
$$_{21}Sc^{45} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}_{22}Ti^{48} + {}_{1}H^{1}$$
$$_{46}Pd^{108} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}^{*}_{47}Ag^{111} + {}_{1}H^{1}$$
$$_{92}U^{238} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}^{*}_{94}Pu^{241} + {}_{0}n^{1}$$
$$_{94}Pu^{239} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}^{*}_{96}Cm^{242} + {}_{0}n^{1}$$
$$_{94}Pu^{239} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}^{*}_{96}Cm^{240} + 3\,{}_{0}n^{1}$$
$$_{95}Am^{241} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}^{*}_{97}Bk^{243} + 2\,{}_{0}n^{1}$$
$$_{96}Cm^{242} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}^{*}_{98}Cf^{244} + 2\,{}_{0}n^{1}$$

Fuentes especiales de reacciones para producir neutrones

$$_{4}Be^{9} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}_{6}C^{12} + {}_{0}n^{1}$$
$$_{4}Be^{9} + {}_{2}He^{4} \rightarrow 3\,{}_{2}He^{4} + {}_{0}n^{1}$$
$$_{1}D^{2} + {}_{1}D^{2} \rightarrow {}_{2}He^{3} + {}_{0}n^{1}$$

Reacciones con neutrones.

$$_7N^{14} + {}_0n^1 \rightarrow {}^*_6C^{14} + {}_1H^1$$
$$_8O^{16} + {}_0n^1 \rightarrow {}_6C^{13} + {}_2He^4$$
$$_1H^1 + {}_0n^1 \rightarrow {}_1H^2 + \gamma\text{-rayos}$$
$$_{19}K^{39} + {}_0n^1 \rightarrow {}^*_{19}K^{38} + 2\,{}_0n^1$$

Producción de tritio

$$_5B^{10} + {}_0n^1 \rightarrow {}^*_1H^3 + 2\,{}_2He^4$$
$$_3Li^6 + {}_0n^1 \rightarrow {}^*_1H^3 + {}_2He^4$$

Otras reacciones

$$_{29}Cu^{65} + {}_0n^1 \rightarrow {}^*_{29}Cu^{66} + \gamma\text{-rayos}$$
$$_{12}Mg^{24} + {}_0n^1 \rightarrow {}^*_{11}Na^{24} + {}_1H^1$$
$$_{27}Co^{59} + {}_0n^1 \rightarrow {}^*_{27}Co^{60}\ (\text{radiactivo}, t_{1/2} = 5.3\ \text{años})$$

Reacciones con protones de alta velocidad

$$_1H^1 + {}_4Be^9 \rightarrow {}_3Li^6 + {}_2He^4$$
$$_1H^1 + {}_{20}Ca^{44} \rightarrow {}^*_{21}Sc^{44} + {}_0n^1$$

Reacciones con deuterones de alta velocidad

$$_1H^2 + {}_{83}Bi^{209} \rightarrow {}^*_{83}Bi^{210} + {}_1H^1$$
$$_1H^2 + {}_1H^2 \rightarrow {}^*_1H^3 + {}_1H^1$$
$$_1H^2 + {}_6C^{12} \rightarrow {}^*_7N^{13} + {}_0n^1$$
$$_1H^2 + {}_{78}Pt^{196} \rightarrow {}^*_{78}Pt^{197} + {}_1H^1$$
$$_1H^2 + {}_{15}P^{31} \rightarrow {}^*_{15}P^{32} + {}_1H^1$$

Radiactividad inducida artificialmente. La posibilidad de provocar transformaciones nucleares en reacciones de laboratorio abrió el horizonte a la esperanza de producir nuevos tipos de núcleos que no se encontraban en la naturaleza o que se presentaban en cantidades imperceptibles. De la misma manera que el conocer los principios fundamentales de la química orgánica hizo posible que los científicos sintetizaran en el laboratorio miles de nuevas moléculas orgánicas de que nunca antes se había dispuesto para estudiarlas o para utilizarlas, así, el conocer los principios básicos de la física y de la química nuclear, hizo posible la producción o *síntesis* de nuevos tipos de núcleos. Entre ellos, algunos de los más interesantes son los nuevos núcleos radiactivos. El primero de éstos fue producido en 1934 por Irene Curie (hija de María) y por Frederic Joliot. Así, por primera vez se indujo artificialmente la radiactividad. A la fecha hay cientos de procesos conocidos mediante los cuales se pueden producir isótopos radiactivos.

El proceso se ilustra con las ecuaciones siguientes:

(*a*)
$$_2He^4 + {}_{12}Mg^{24} \rightarrow {}^*_{14}Si^{27} + {}_0n^1$$
$$^*_{14}Si^{27} \rightarrow {}_{13}Al^{27} + {}_{+1}e^0$$

(*b*)
$$_{92}U^{238} + {}_2He^4 \rightarrow {}^*_{94}Pu^{241} + {}_0n^1$$

Entre las ecuaciones nucleares que se mencionan en este capítulo hay muchos más ejemplos de radiactividad inducida.

Elementos transuránicos. El proceso de laboratorio para la trasmutación de núcleos abrió la puerta a otra posibilidad importante, la síntesis de nuevos elementos más pesados que el uranio, los elementos *transuránicos*. Hasta el segundo cuarto de nuestro siglo, el uranio era el elemento químico más pesado que se conocía, es decir, el elemento de mayor peso atómico. Después que se descubrió la radiactividad y la emisión de partículas α del uranio, los científicos creyeron que cualquier núcleo más pesado que el uranio o con una carga positiva más elevada debía ser intrínsecamente tan inestable que no podría existir. Estos elementos más pesados no se encontraban en la naturaleza.

Cuando se aplicaron partículas de velocidades elevadas producidas con el ciclotrón al uranio, se encontró que el núcleo de uranio absorbía un neutrón, dando un isótopo con una vida media de 23 minutos, que se descomponía con la emisión de un electrón para dar un elemento de número atómico 93; éste, a su vez, se descomponía para dar un elemento con número atómico 94. A estos dos elementos se les dio los nombres de neptunio (Np) y plutonio (Pu) por los dos planetas más lejanos que llevan estos nombres. Las reacciones nucleares que se llevan a cabo son

$$
\begin{aligned}
{}_{92}\mathrm{U}^{238} + {}_{0}n^{1} &\longrightarrow {}^{*}_{92}\mathrm{U}^{239}\ (t_{1/2} = 23\ \mathrm{min}) + \gamma\text{-rayos} \\
{}^{*}_{92}\mathrm{U}^{239} &\longrightarrow {}^{*}_{93}\mathrm{Np}^{239} + {}_{-1}e^{0}\ (\text{electrón}) \\
{}^{*}_{93}\mathrm{Np}^{239} &\longrightarrow {}^{*}_{94}\mathrm{Pu}^{239} + {}_{-1}e^{0} + \gamma\text{-rayos}
\end{aligned}
$$

Esta síntesis fue lograda por E. M. McMillan y P. H. Abelson, en 1940, en el Laboratorio de Radiación de la Universidad de California en Berkeley. Allí siguieron una admirable serie de investigaciones con las que Gleen Seaborg y sus colaboradores produjeron cuatro elementos transuránicos más, el americio (95, Am), el curio (96, Cm), el berkelio (97, Bk), y el californio (98, Cf). Después de éstos han agregado cinco más a esta lista: el einstenio (99, Es), el fermio (100, Fm), el mendelevio (101, Md), el nobelio (102, No), y el laurencio (103, Lw). Algunas de las reacciones que están relacionadas con la producción de elementos transuránicos son

$$
\begin{aligned}
{}^{*}_{94}\mathrm{Pu}^{241} &\longrightarrow {}^{*}_{95}\mathrm{Am}^{241} + {}_{-1}e^{0} \\
{}_{2}\mathrm{He}^{4} + {}^{*}_{94}\mathrm{Pu}^{239} &\longrightarrow {}^{*}_{96}\mathrm{Cm}^{242} + {}_{0}n^{1} \\
{}_{2}\mathrm{He}^{4} + {}^{*}_{95}\mathrm{Am}^{241} &\longrightarrow {}^{*}_{97}\mathrm{Bk}^{243} + 2\,{}_{0}n^{1} \\
{}_{2}\mathrm{He}^{4} + {}^{*}_{96}\mathrm{Cm}^{242} &\longrightarrow {}^{*}_{98}\mathrm{Cf}^{244} + 2\,{}_{0}n^{1}
\end{aligned}
$$

LA RADIACTIVIDAD COMO UN INSTRUMENTO CIENTIFICO

Estudios con marcadores. Los isótopos se pueden usar para estudiar la naturaleza de muchas reacciones, tanto ordinarias, como poco conocidas. En los primeros estudios del fenómeno de presión de vapor especificamos que cuando un gas está en equilibrio con átomos de su misma clase en la forma líquida, interviene un factor

dinámico. A pesar de que podemos ver un tubo con agua líquida en el fondo y vapor de agua en la superficie, y ver solamente un sistema estático en el que no se mueve el menisco que separa las dos fases, tenemos conciencia de que hay un continuo intercambio de moléculas de agua entre el líquido y el vapor a una velocidad de 10^{18} por segundo. Considerando también el equilibrio químico desde el mismo punto de vista, podemos tener agua en equilibrio con hidrógeno y oxígeno, mientras que, por otra parte, las moléculas gaseosas están continuamente recombinándose para formar agua. Los isótopos hacen posible seguir el curso de moléculas particulares en tales procesos. No sólo podemos usar los isótopos radiactivos artificiales, sino también los de peso normal. Cuando pasan estos isótopos de un estado a otro, se puede tomar la muestra del segundo estado y colocarse en un espectrógrafo de masas y descubrir allí la presencia de isótopos. Así, si tenemos una muestra de agua líquida en equilibrio con su vapor, podemos inyectar en el líquido una pequeña muestra de agua marcada con O^{18}, y luego periódicamente se toman muestras del vapor; y encontramos que la concentración de H_2O^{18} aumentará gradualmente en el vapor hasta que las concentraciones en el vapor y en el líquido sean iguales. Como otros ejemplos, hay un hierro radiactivo, ${}_{26}Fe^{59}$, con una vida media de 36 días en un proceso en el que se emiten partículas β. Uno de los constituyentes principales de la sangre es la hemoglobina, en la cual hay un pequeña cantidad de hierro. Al agregar hierro radiactivo a la hemoglobina e inyectando esta hemoglobina en el torrente sanguíneo, se puede medir la velocidad con que circula la sangre a través de diferentes partes del cuerpo.

Otro marcador radiactivo importante es el carbono-14, que tiene una vida media de 5 580 años, nuevamente en un proceso en el que se emiten rayos β. Este puede producirse con la reacción

$$ {}_{7}N^{14} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}^{*}_{6}C^{14} + {}_{1}H^{1} $$

Con el bombardeo del nitrógeno con rayos cósmicos en la atmósfera superior, se genera constantemente una cierta cantidad de C^{14} y hay un porcentaje constante de este isótopo radiactivo del carbono en el aire que respiramos. En vida, los animales y las plantas ingieren este carbono radiactivo. Así, la concentración de C^{14} alcanza un valor estándar en todos los seres vivos. Por otra parte, después que el animal o la planta mueren y la materia muerta viene a formar parte de la tierra y queda fuera del equilibrio con la atmósfera, el C^{14} continúa desintegrándose; de modo que, después de un cierto número de años, solamente queda una fracción. Con cálculos similares a aquéllos que usamos en el capítulo 2, es posible decir por la emisión de rayos β de la materia muerta cuántos años hace que se efectuó la muerte. Con mediciones cuidadosas es posible aun estimar muertes que sucedieron hace 5 000 años con una aproximación de 5 por ciento o menos. Los estudios básicos que conciernen a este asunto los han efectuado el químico W. S. Libby y sus colaboradores. Hicieron una comprobación inicial del proceso tomando madera de los árboles Sequoia en donde fue posible fijar la fecha en que se formó la madera por los anillos que marcan los años de crecimiento del árbol. El recuento de las partícu-

las β confirmó la edad que mostraron los árboles por los anillos. Estudios similares han mostrado que los pergaminos del Mar Muerto que se han descubierto recientemente en el Cercano Oriente, realmente fueron preparados y enterrados en la época en que nació Cristo.

Energía atómica. Durante las cuatros décadas que siguieron al descubrimiento de la radiactividad en 1896, toda la evidencia experimental mostraba de modo concluyente que muchos núcleos atómicos contenían cantidades enormes de energía. Los núcleos más pesados liberaban algo de esta energía en un proceso natural radiactivo cuando se transformaban en núcleos un poco más ligeros. El núcleo más ligero, encontrado en el hidrógeno, parecía ser capaz de donar cantidades de energía aún mayores apareándose o *fusionándose* entre sí, para formar núcleos de helio. Al menos tal proceso era la fuente más probable de las grandes cantidades de energía provenientes de las estrellas, como se señaló en este capítulo.

Con toda certeza, si la energía del núcleo pudiera liberarse en gran escala y ponerse a trabajar, podría ser una fuente nueva y vasta de bienestar para la raza humana; si aquélla fuera liberada explosivamente, podría ser un arma para opacar todas las potencias militares anteriores. En vista de esto, los científicos comenzaron a especular sobre la posibilidad de la liberación en gran escala de la energía atómica, mucho antes que fuera descubierto algún indicio que sugiriera un camino práctico para controlar y dominar el átomo.

Al principio el panorama no era prometedor. La desintegración de un solo núcleo podía dar miles de veces más energía que la que jamás hubiera liberado un átomo por combinación de éste con otro átomo en un proceso como la combustión. Pero a pesar de que era fácil hacer que 10^{30} átomos por segundo reaccionaran en combustión, no se conocía ningún modo para inducir suficientes núcleos para trasmutarlos con la necesaria rapidez (digamos 10^{20} por segundo) para producir energía apreciable. Aún recientemente, en 1930, las más grandes autoridades en este campo de la física nuclear creyeron que el esfuerzo humano nunca lograría la liberación en gran escala de la energía atómica. Lord Rutherford, que había producido por primera vez una trasmutación artificial en un núcleo, puntualizó en 1937 que las perspectivas de obtener la liberación en gran escala de la energía nuclear no eran prometedoras. El profesor Ernest O. Lawrence, que había inventado el ciclotrón, el método más efectivo para producir trasmutaciones en el laboratorio, hizo en 1938 una serie de afirmaciones de que la liberación en gran escala de energía atómica era imposible.

Pero menos de un año después de hechas estas desalentadoras afirmaciones, Hahn y Strassman en Alemania cambiaron completamente este punto de vista con un descubrimiento. Encontraron que el núcleo de uno de los isótopos del uranio sufrió un tipo de trasmutación completamente nuevo, liberando, no simplemente una partícula α o β, sino rompiéndose en dos, para formar los núcleos mucho más ligeros del bario y el kriptón, y, al mismo tiempo, liberando una gran cantidad de energía. Si se controla la propagación de una reacción en cadena de fisión nuclear de modo que se eleve a un nivel constante en donde se produzca energía útil a una velocidad

uniforme, entonces se tiene una fuente de energía nuclear o un reactor. Muchos de estos reactores se utilizan con fines comerciales para producir energía eléctrica.

Cuando se tomó la decisión de tratar de hacer una bomba de uranio, el primer paso fue producir $_{92}U^{235}$ puro, separando este raro isótopo de $_{92}U^{238}$, que es mucho más abundante. Se intentaron varios procesos, tales como la deflexión de un rayo de iones de uranio con una combinación de un campo electrostático y magnético, por una separación centrífuga y por difusión térmica en el estado líquido. El proceso, que fue un éxito, se basó en la difusión en el estado gaseoso, usando el compuesto UF_6.

Mientras tanto se encontró un método para cambiar en gran escala el $_{92}U^{238}$ en plutonio, y este nuevo elemento, ahora asequible por primera vez en suficiente cantidad, fue otro combustible utilizable para una reacción en cadena de fisión. En las dos últimas décadas se ha desarrollado una amplia tecnología para emplear la fisión para producir tanto energía útil como bélica.

Apenas iniciada la evaluación del impacto de estos descubrimientos en nuestra civilización, se hizo un adelanto aún más admirable: el hombre logró la liberación de energía en gran escala a partir de la *fusión* nuclear. Usando la fisión como un detonador para producir la alta temperatura requerida (como 10^8 grados) para empezar la fusión, fue posible llevar a cabo una reacción en cadena de dispersión o explosión basada en la ecuación

$$_1H^3 + {}_1H^2 \rightarrow {}_2He^4 + {}_0n^1 \quad (18 \text{ Mev})$$

Una vez que se inició la reacción, la cantidad de energía liberada fue tan grande que la cadena se mantenía; la energía de la fusión de un par de átomos era suficiente para proporcionar la fusión de otros varios pares. A tal explosión se la llamó *termonuclear*.

De la información que se ha publicado, aparece que la fuerza explosiva de las bombas de uranio y plutonio (bombas atómicas) ha sido equivalente a 2×10^4 toneladas del explosivo convencional TNT. Por otro lado se han obtenido cifras como 10^8 toneladas o mayores en las bombas de "hidrógeno" o termonucleares. El posible uso de este tipo de armas trajo problemas críticos para la supervivencia de la vida humana sobre la Tierra.

Si la energía de la fusión pudiera ser controlada, ésta sería una contribución mucho mayor a las fuentes de la energía del mundo futuro, debido a que el hidrógeno es muy abundante. A este respecto hay mucha investigación en progreso. Uno de los caminos de investigación más prometedores es el estudio de las reacciones en que toma parte el deuterio, similar al dado antes; otras reacciones de interés son

$$_1D^2 + {}_1D^2 \rightarrow {}_2He^3 + {}_0n^1 \quad (3 \text{ Mev})$$
$$_1D^2 + {}_1D^2 \rightarrow {}_1^*T^3 + {}_1H^1 \quad (4 \text{ Mev})$$

Las dificultades del problema pueden ser resumidas de un modo supersimplificado, pero informativo. Primero, las dos partículas deben aproximarse entre sí,

pero a una velocidad suficiente para penetrar la barrera de potencial de 0.1 Mev. Al mismo tiempo, las partículas deben estar encerradas de modo que continúen chocando unas contra otras, pero sin perder energía chocando contra las paredes. Los cálculos indican que una densidad de 10^{14} a 10^{18} partículas por centímetro cúbico puede ser la más favorable. Bajo la temperatura requerida, el núcleo deberá estar completamente desprovisto de electrones; tal gas generalmente se llama *plasma*. Hay alguna esperanza de que el plasma puede ser confinado por un campo magnético apropiado, que pierda una cantidad suficientemente pequeña de energía para que la temperatura se pueda mantener al nivel necesario a fin de que la reacción continúe. Para la reacción del ${}_1D^2 + {}_1D^2$ ésta parece ser alrededor de 4×10^8 °K, y para la del ${}_1D^2 + {}_1T^3$ alrededor de 4.5×10^7 °K.

Como una paradoja, uno de los medios más prometedores para producir el intenso campo magnético necesario son los superconductores mantenidos a temperaturas más bajas que 1°K. Hay evidencia de que a temperatura suficientemente baja, una aleación de NbSn conducirá una corriente eléctrica elevada sin generar calor y producirá campos magnéticos mucho más intensos que aquéllos que se pueden obtener con los magnetos convencionales. Si es posible acoplar estos dos extremos de temperatura de un modo efectivo, hay posibilidad de que la energía de la fusión pueda convertirse directamente en energía eléctrica.

Esta investigación en las fronteras más avanzadas de la ciencia ejerce sobre la civilización un impacto continuamente creciente. La velocidad actual de consumo de energía en la tierra es alrededor de 10^{10} kw. Si no hay guerras mundiales, se puede esperar un aumento de otro tanto en magnitud cada cincuenta años, nivelándose cuando se establezca un equilibrio en la población mundial. A esta velocidad, es casi seguro que las fuentes convencionales de combustible estarán casi agotadas para el año 2100 o quizá mucho antes. Por otra parte, si podemos "quemar" ${}_1D^2$, habrá suficiente energía asequible que dure hasta el año 1 000 000. Una tonelada de ${}_1D^2$ tiene tanta energía como 10^7 toneladas de combustible convencional.

Cabe la esperanza de que en menos de un siglo, los combustibles nucleares serán asequibles para los transportes espaciales, y que el hombre explorará mucho más allá de los límites de nuestro sistema planetario. Considerando el futuro de la raza humana, no podemos restringirnos a las fuentes de combustible terrestres. Esta consideración puede no parecer ciencia, sino ciencia ficción. Pero estos problemas han sido estudiados extensamente hasta hoy en docenas de laboratorios de todo el mundo.

PROBLEMAS

1. Usando los datos de la tabla 1, calcular la diferencia de energía en calorías entre el neutrón y los pares de partículas en que se descompone cuando éstas últimas están en reposo con respecto a la primera.

2. Calcular la energía en calorías equivalente al cambio en la masa cuando dos núcleos de ${}_1H^1$ y dos neutrones se unen para formar ${}_2He^4$.

3. Si la energía liberada en la reacción del problema 2 se emitiera como un solo fotón, ¿cuál sería su longitud de onda? ¿Cuál es la relación de esta longitud de onda al radio aproximado del núcleo de helio?

4. ¿Cuál es la energía liberada cuando se forma 1 mol del núcleo de $_2He^4$ a partir de protones y neutrones? Expresar la respuesta en julios. *Resp.* 2.7×10^{12} julios.

5. Calcular el cambio neto de masa y el cambio neto de carga cuando 1 mol de U^{238} cambia a 1 mol de Pb^{206}. ¿Cuál es el cambio promedio de calorías por paso en este cambio?

6. Hágase un diagrama de la reacción nuclear para el ciclo del hidrógeno y el ciclo del carbono en forma similar al de la desintegración del U y del Th.

7. Hágase un diagrama de la reacción nuclear para la producción de $_{98}Cf^{244}$ a partir de $_{92}U^{238}$.

8. Si una muestra de las vestiduras de una momia egipcia tuviera una emisión de rayos beta a una velocidad de un tercio de la ropa actual, ¿cuál sería la fecha aproximada del entierro de la momia? *Resp.* 1300 A. C.

9. Si un cohete movido por la oxidación de hidrógeno líquido requiere 5×10^4 kilogramos de combustible para liberarse del campo gravitacional terrestre, calcular el peso de hidrógeno requerido para producir esta misma cantidad de energía por fusión de 4_1H^1 a $_2He^4$ y positrones.

★ 10. El isótopo $_{11}Na^{24}$ decae a $_{12}Mg^{24}$ con emisión de un rayo beta y tiene una vida media de alrededor de 15 horas. Un animal se alimenta de carne rociada con sal que contiene 10 μgm de NaCl formado de este isótopo. Una muestra de 0.001 g de sangre se prueba 24 horas más tarde y da un resultado de 90 partículas beta por segundo. El peso total de la sangre en el animal es de 10 kg. ¿Cuál es la fracción de la sal sin decaer que permanece en la sangre después de 24 horas de la ingestión? *Resp.* 2×10^{-3}.

Apéndices

AL ESTUDIANTE

Se espera que el material contenido en los apéndices sirva como una combinación de resumen y manual. Esto es cierto especialmente en las secciones de Física (apéndice A) y de Matemáticas (apéndice B). Ambos incluyen definiciones con suficiente ejemplos para entenderlas si ésta es la primera experiencia con estos conocimientos. Para hacer rápida su consulta, estas secciones contienen numerosas frases escritas con letras itálicas. Se sugiere que los apéndices A, B, C y D se lean y comprendan lo más posible antes de comenzar el capítulo 2, y que de ahí en adelante se les use frecuentemente como referencia.

Para aquellos estudiantes que consideren necesario más ayuda en cálculo, puede serles últil el breve texto autodidáctico *Cálculos rápidos* por Daniel Kleppner y Norman Ramsey (Editorial Limusa-Wiley, S. A., 1966).

Apéndice A

Física

EL SISTEMA CGS

Todas las cantidades físicas son, en última instancia, derivables de medidas de longitud, masa y tiempo. Si medimos la longitud en centímetros, la masa en gramos, y el tiempo en segundos, todas las fórmulas quedan en unidades cgs.† Siempre que nos apeguemos a estas unidades, todas las fórmulas quedan en unidades cgs, por ejemplo, las fórmulas de fuerza dan la respuesta en unidades cgs, *dinas*. Aun si queremos esta respuesta en unidades diferentes, es más seguro calcular primero en unidades cgs y luego cambiarlas. Por ejemplo, si deseamos conocer la energía cinética (pág. 777) de una partícula en movimiento, en calorías, calculamos primero esta energía en unidades cgs *(ergios)*, y luego expresamos esta respuesta en las unidades deseadas mediante los factores de conversión del apéndice C.

CANTIDADES VECTORIALES Y ESCALARES

El valor numérico de una distancia junto con su dirección constituye una cantidad vectorial. El valor numérico de una distancia en la que no se especifica la dirección constituye una cantidad escalar.

La relación entre cantidades vectoriales y escalares puede apreciarse claramente con ayuda de un *sistema de coordenadas*. Supongamos que se desea especificar la posición de un objeto p con respecto a un punto en la superficie de la Tierra o. Podemos especificar su posición diciendo que está a x kilómetros al sur, y kilómetros al este, y z kilómetros hacia arriba. Esto es lo que hace un sistema de coordenadas como el de la fig. 1. Por convención ahora especificamos las direcciones mediante los valores x_0, y_0, z_0, como ya se indicó. De acuerdo con esto, la posición de p se especifica como una distancia x_0 a lo largo de la dirección (o *eje*) x, y_0 a lo largo de la dirección (o *eje*) y, y z_0 a lo largo de la dirección (o *eje*) z. La línea oscura op indica la distancia vectorial desde o hasta p, ya que incluye una

† Abreviatura de centímetro-gramo-segundo.

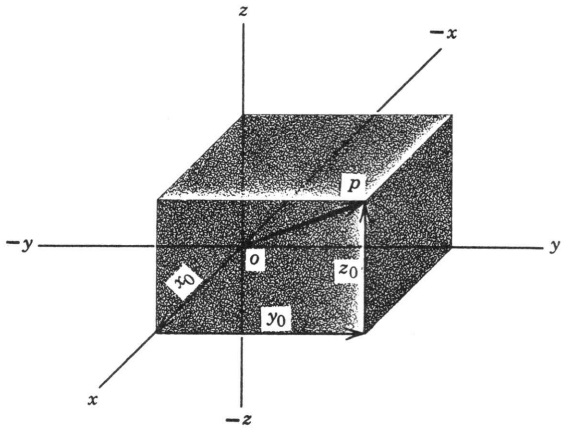


Fig. 1. Coordenadas cartesianas.

longitud y una dirección. La longitud a lo largo de *op* es una cantidad escalar llamada la *magnitud* del vector. Las distancias en las tres direcciones (x_0, y_0, y z_0) se llaman los *componentes* del vector. La magnitud del vector se relaciona con los componentes mediante la siguiente ecuación geométrica:

$$\text{longitud } op = \sqrt{x_0^2 + y_0^2 + z_0^2}$$

RAPIDEZ Y VELOCIDAD

Rapidez es la distancia recorrida por unidad de tiempo sin especificar dirección y, por lo tanto, una cantidad escalar. Velocidad es la distancia recorrida por unidad de tiempo en una dirección dada y, por lo tanto, es una cantidad vectorial. Supongamos que a $t = 0$ un objeto está en una posición s, y en un tiempo Δt más tarde está en una posición $s + \Delta s$. Entonces la rapidez está dada por la relación $\Delta s/\Delta t$. (En el límite donde Δt es muy pequeña, esto se convierte en ds/dt. Ver pág. 787.

Una vez más podemos representar la relación entre la cantidad escalar, rapidez, y la vectorial, velocidad, con referencia a un sistema de coordenadas. Supongamos que el objeto que estamos considerando se mueve con una velocidad v_x en la dirección x, v_y en la dirección y, y v_z en la dirección z. Podemos representar la velocidad v con un sistema de coordenadas como se muestra en la fig. 2. La relación de la rapidez c, con los componentes de velocidad está dada nuevamente por la ecuación

$$c = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

La diferencia entre rapidez y velocidad puede apreciarse claramente si consideramos el movimiento de un satélite artificial en una órbita circular uniforme

alrededor de la Tierra. La rapidez del satélite, esto es, la magnitud de su velocidad, permanece constante. Por otra parte, la velocidad del satélite, un *vector*, cambia con el tiempo, porque aunque su magnitud es fija, su *dirección* cambia a medida que el satélite se mueve en su órbita circular.

LEYES DE NEWTON

Masa, fuerza y aceleración se exponen más convenientemente en términos de las Leyes de Newton.

Primera ley. Un cuerpo mantiene su velocidad constante a menos que sobre él actúe una fuerza. (La fricción es una fuerza.)

Segunda ley. Si sobre un cuerpo actúa una fuerza, F, su velocidad cambia con el tiempo; la relación del cambio de la velocidad, o la aceleración, a, se relaciona con la fuerza que actúa sobre el cuerpo según la ecuación †

$$F \equiv m \times a$$

en donde m es la masa del cuerpo.

La cantidad a que aparece en la ecuación se puede relacionar fácilmente con la velocidad. Representemos por v la velocidad de un cuerpo al tiempo t y por $v + \Delta v$ la velocidad en un tiempo $t + \Delta t$. Por lo que el cambio de la velocidad por unidad de tiempo estará dado por

$$\frac{(v + \Delta v) - v}{t + \Delta t - t} = \frac{\Delta v}{\Delta t} = a \qquad \text{o en el límite (pág. 787)} \quad a = \frac{dv}{dt}$$

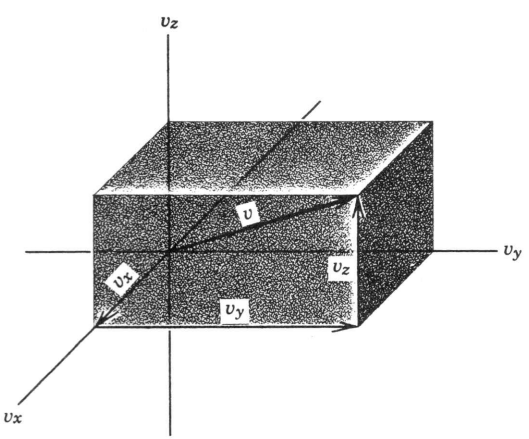


Fig. 2. Sistema de coordenadas de velocidad.

† El símbolo $\equiv$ se lee "igual por definición".

Como la velocidad es una cantidad vectorial, la aceleración y la fuerza también son cantidades vectoriales.

Regresemos al ejemplo del satélite en órbita alrededor de la Tierra. Antes señalamos que la velocidad del satélite cambia con el tiempo; por lo tanto el satélite es acelerado. La aceleración se puede calcular, y es v^2/r. De acuerdo con la enumeración precedente, esto significa que el satélite debe estar accionado por una fuerza $F = ma = mv^2/r$. La fuerza que causa la aceleración es, por supuesto, la fuerza gravitacional. Si esta fuerza gravitacional fuera eliminada repentinamente, el satélite se movería, de aquí en adelante, en una trayectoria rectilínea con una velocidad *constante*.

MOMENTO E IMPULSO

Para nuestros objetivos podemos definir *momento* como el producto de la masa por la velocidad, es decir, mv. Supongamos que un cuerpo es acelerado y su velocidad al tiempo a es v y al tiempo $t + \Delta t$ su velocidad es $v + \Delta v$. Entonces el cambio en momento por unidad de tiempo es

$$\frac{m(v + \Delta v) - m(v)}{(t + \Delta t) - t} = \frac{\Delta(mv)}{\Delta t} = m\frac{\Delta v}{\Delta t} \equiv F \text{ en el límite } \frac{d(mv)}{dt} = F$$

Por lo tanto, la fuerza es la relación del cambio de momento con el tiempo. Aún más, podemos representar la ecuación anterior como sigue:

$$F\,\Delta t = \Delta(mv)$$

El producto $F\,\Delta t$, es decir, la fuerza multiplicada por la duración de su acción se llama impulso. De acuerdo con esta ecuación el impulso es igual al cambio de momento que origina.

LEY DE COULOMB

Uno de los tipos más importantes de fuerza con que tratamos es aquélla que opera entre partículas cargadas eléctricamente. Estas pueden estar cargadas tanto positiva como negativamente y, si indicamos la magnitud y el signo de las dos cargas por los símbolos Q_1 y Q_2, la fuerza entre ellas está dada por la ley de Coulomb

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{Kr^2}$$

En esta ecuación K se llama constante dieléctrica y es igual a 1 en el vacío, pero puede tomar otros valores dependiendo del medio, y r es la distancia entre las

dos cargas. Obsérvese que, si las dos partículas tienen el mismo signo para su carga, el vector F es positivo, es decir, actúa en una dirección que tiende a incrementar r. *Cargas iguales se repelen.* Si las dos cargas tienen signos opuestos, el vector F es negativo, es decir, actúa en una dirección que tiende a disminuir r. *Cargas contrarias se atraen.* Finalmente, si expresamos r en centímetros, debemos expresar las cargas en unidades *ues* para que su fuerza calculada esté en unidades cgs, dinas.

PRESION

Si un gas, líquido, o sólido se encierra en un cilindro con una fuerza externa aplicada sobre un pistón, decimos que la sustancia encerrada está bajo presión. *Presión es la fuerza por unidad de área* que actúa sobre el pistón. Las unidades cgs para la presión son dinas por cm^2, pero es costumbre expresar la presión en otras unidades. La primera de estas unidades convencionales es la *atmósfera*, la presión normal ejercida por el aire al nivel del mar, que es igual a 1.013×10^6 dinas cm^{-2}; por lo tanto 2.500 atm es igual a la presión de 2.532×10^6 dinas cm^{-2}. La segunda de estas unidades convencionales proviene del hecho de que la presión de 1.000 atm soportará una columna de mercurio (símbolo Hg) de 760 mm de altura. Por lo tanto también expresará la presión en términos de la altura de la columna de mercurio que soporta. De acuerdo con esto, una presión de 76.0 mm de Hg corresponde a 0.1000 atm o 1.013×10^5 dinas cm^{-2}.

GRAVEDAD

No nos concierne la gravedad *entre sí*, sino que es un ejemplo concreto de una fuerza con la cual estamos ya familiarizados y que usaremos en los ejemplos citados en la siguiente expresión. Para nuestros propósitos es suficiente hacer notar que, dentro de un radio de varios km de la superficie terrestre, la fuerza de gravedad que actúa sobre un objeto de masa m es una constante igual a $mg \equiv m \times 980$ dinas.

TRABAJO

Si una fuerza constante F comienza a actuar a lo largo de la dirección x en una posición $x = a$ y continúa actuando hasta que logra una posición $x = b$, decimos que la fuerza ha efectuado un trabajo,

$$W_{a \to b} = F \cdot (b - a)$$

(Consideramos la situación de una fuerza variable en la pág. 793.) En la forma exacta de esta ecuación tanto F como $b - a$ son vectores, pero W es una cantidad

escalar. Tomamos en consideración la naturaleza vectorial de F haciendo F positiva si actúa en la dirección de $+x$ y negativa si actúa en la dirección $-x$. De acuerdo con esto, $W_{a\to b}$ es positivo si actúa en la dirección del movimiento y negativo si actúa en la dirección opuesta al movimiento.

Consideremos el trabajo efectuado por una *fuerza constante*. Podemos tener dos casos: (i) un campo de masa m, sobre el que no actúa ninguna otra fuerza y está inicialmente en reposo, se le mueve una distancia $b - a$ en un tiempo t; (ii) un cuerpo de masa m, que está inicialmente en reposo sobre la superficie terrestre, se hace ascender una distancia $b - a$ de modo que queda en reposo a una distancia a sobre la Tierra. En el primer caso el cuerpo estará acelerado de acuerdo con la segunda ley de Newton y podemos escribir

$$F = \frac{mv_b - mv_a}{t} = \frac{mv_b}{t}$$

en donde v_b y v_a $(=0)$ son las velocidades en b y a respectivamente. Se puede mostrar que la distancia recorrida, $b - a$, es la velocidad promedio $\frac{1}{2}v_b$ multiplicada por el tiempo; por lo tanto, podemos escribir para el trabajo realizado,

$$W_{a\to b} = F \cdot (b - a) = \frac{mv_b}{t} \cdot \tfrac{1}{2}v_b t \quad \text{o} \quad W_{a\to b} = \tfrac{1}{2}mv_b^2$$

De donde una fuerza que pone en movimiento un cuerpo efectúa una cantidad de trabajo igual a $\frac{1}{2}mv^2$, siendo v la velocidad lograda. (La cantidad v_b^2 es la magnitud del vector al cuadrado y es una cantidad escalar.) En el segundo caso, si no aceleramos el cuerpo en forma apreciable, la fuerza neta sobre el cuerpo debe ser cero. De acuerdo con esto, la fuerza que proporcionamos se dirige hacia arriba y prácticamente cancela la fuerza de gravedad dirigida hacia abajo. El trabajo efectuado es $W_{a\to b} = mg(b - a)$.

ENERGIA

El trabajo efectuado para poner un cuerpo en movimiento al elevar una masa m sobre la superficie terrestre es trabajo almacenado y puede utilizarse para efectuar un trabajo sobre otro cuerpo. Consideremos el ejemplo sencillo que se mostró en la fig. 3; para que A ascienda una distancia $b - a$ arriba de la superficie de la Tierra, se efectuó una cantidad de trabajo $mg(b - a)$. Ahora se deja A en libertad de modo que descienda por la superficie inclinada y choque con B. Después del choque (si A y B son elásticos), B se mueve con una velocidad $-v_0$ (dirección $-x$) y A queda en reposo. Así que el trabajo acumulado en A por su posición se utiliza en poner B en movimiento, o, en efecto, la fuerza de gravedad que actúa sobre A se canaliza de tal manera que efectúa un trabajo sobre B y lo pone en movimiento. Ahora consideremos el proceso inverso. Supongamos que aplicamos al objeto B (originalmente en reposo) una fuerza constante hasta lograr una velocidad de $+v_0$. La cantidad de trabajo que efectuamos es $\frac{1}{2}mv_0^2$. Si B choca con A en la parte

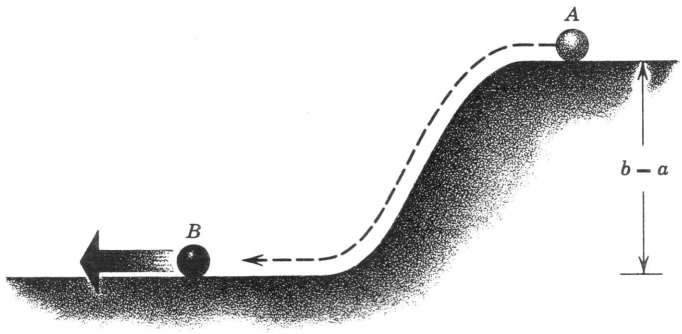


Fig. 3. Interconversión de energía cinética y potencial (A y B son idénticas).

inferior de la superficie inclinada, A se podrá en movimiento y B quedará en reposo. A continuará ascendiendo por la rampa hasta llegar a la posición $b - a$ arriba de la superficie terrestre. Así que podemos interconvertir estos dos tipos de trabajo almacenado. *El trabajo almacenado es energía. El trabajo almacenado en la forma de movimiento en un cuerpo se llama energía cinética, E_c. El trabajo almacenado debido a la posición o estado es llamado energía potencial, E_p. La energía cinética de un cuerpo es siempre positiva e igual a $\frac{1}{2}mv^2$.* La energía potencial se define con relación a una condición de referencia. Si un cuerpo en un estado dado tiene más trabajo almacenado que lo que tendría en su estado de referencia, la energía potencial es positiva; si un cuerpo tiene menos trabajo almacenado que el que tendría en su condición de referencia, la energía potencial es negativa. *La energía potencial de un cuerpo en el estado C es igual al trabajo requerido para llevarlo del estado de referencia al estado C sin aceleración.*

Estudiemos con más detalle esta definición de la energía potencial. Consideremos un cuerpo en un campo gravitacional cerca de la superficie terrestre. ¿Cuál es su energía potencial a una distancia d arriba de la superficie y a una distancia d abajo de la superficie? Escogeremos primero nuestro estado de referencia que será el cuerpo en la superficie terrestre. Para mover el cuerpo hacia arriba o *hacia abajo* sin aceleración, es necesario dirigir la fuerza que efectúa el trabajo hacia arriba para balancar la fuerza gravitacional de magnitud mg. El trabajo requerido para tener el cuerpo a una distancia d arriba de la superficie es $+mgd$ porque la fuerza y el movimiento siguen la misma dirección. Por otra parte, el trabajo requerido para llevar un cuerpo a una distancia d abajo de la superficie es $-mgd$ porque la fuerza y el movimiento siguen direcciones diferentes. De acuerdo con nuestra definición, la energía potencial E_p del cuerpo arriba de la superficie terrestre $(+d)$ es mgd; para el cuerpo abajo de la superficie terrestre $(-d)$ encontramos que E_p es $-mgd$. Si deseáramos, podríamos escoger como punto de referencia al cuerpo que estuviera debajo de la superficie terrestre. De acuerdo con esto, la nueva energía potencial E_p debería ser cero a $(-d)$ y $2mgd$ a $+d$. Sin embargo, en la práctica, la energía potencial se usa como un recurso para calcular el trabajo efectuado al cambiar la posición del cuerpo. *El trabajo efectuado para que un*

cuerpo cambie de posición, sin aceleración es igual al cambio de energía potencial, e independiente de la condición de referencia en tanto que sea seleccionado consistentemente. Usted puede verificar esto en los dos ejemplos citados antes.

CONSERVACION DE LA ENERGIA

Ya hemos notado (el ejemplo de la fig. 3) que el trabajo almacenado en forma de energía potencial se puede convertir en energía cinética y viceversa sin la intervención de una fuerza adicional. Los cálculos revelan que la cantidad de energía cinética producida es siempre igual a la cantidad de energía potencial usada para hacerlo, siempre que no se haya efectuado ningún trabajo adicional. Podemos combinar E_c y E_p para proporcionar una nueva cantidad, la energía total: $E \equiv E_c + E_p$. *La energía total de una partícula permanece constante en cualquier cambio siempre que no se efectúe trabajo. La energía se conserva.*†

Consideremos las relaciones de energía que se aplican a dos átomos que forman un enlace químico. Por simplicidad, mantengamos el átomo *A* fijo y veamos qué pasa cuando *B* se aproxima (fig. 4). Si los átomos están bastante separados se atraen mutuamente y si están demasiado juntos se repelen. De acuerdo con esto, en la región de atracción efectuamos trabajo positivo (aumentar la energía potencial) cuando los separamos ligeramente; en la región de repulsión, efectuamos trabajo negativo (disminuye la energía potencial) cuando los separamos ligeramente. Los detalles de este comportamiento se representan por la gráfica de energía potencial‡ de la fig. 4; observe que las relaciones de trabajo en las regiones de atracción y repulsión son independientes de las condiciones de referencia que se escojan.

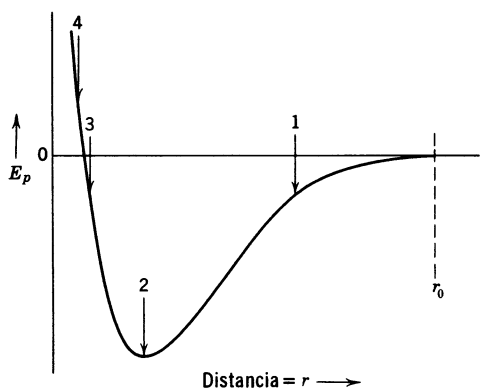


Fig. 4. Energía potencial contra la distancia entre los átomos.

† Por sencillez, excluimos cambios tales como los comprendidos en la fisión o en la fusión en donde aparentemente se convierte en energía una cantidad apreciable de masa. En dichos sistemas, se conservan la masa y la energía en conjunto. También excluimos (en este examen inicial) la disipación de la energía como calor por fricción o colisiones no elásticas.

‡ Si no está familiarizado con la interpretación de gráficas, vea la de la fig. 1, correspondiente al apéndice B.

¿Qué ocurre si se libera el átomo B, que inicialmente se ha mantenido en reposo en la posición 1? El papel desempeñado por la energía potencial es independiente de su origen; por lo tanto, el átomo B se comportaría igual si el origen de la energía potencial fuera un campo gravitacional y la curva de la fig. 4 fuera una rampa sin fricción en la que B pudiera deslizarse libremente. De acuerdo con esto, la fuerza que da lugar a la energía potencial aceleraría B hasta llegar al punto 2. En este punto, se movería lo suficientemente rápido para que E_c fuera exactamente igual a la E_p perdida al ir desde 1 hasta 2. Su movimiento lo llevaría más allá del punto 2 y subiría al otro lado. A medida que ascendiera, la fuerza que da lugar a la energía cinética se transformaría en energía potencial. Finalmente, llegaría al reposo en 3 sin E_c y una cantidad de E_p igual a la cantidad inicial. Así volvería sobre sus propios pasos. Como suponemos que no hay fricción, el movimiento de ir y venir resultante continuaría indefinidamente, y en este movimiento $E(= E_c + E_p)$ permanecería constante.

Queda al estudiante decidir qué pasaría si B estuviera al principio en el nivel 4 y E_p permaneciera constante para r mayor que r_0. ¿Cómo se conserva la energía?

CONSERVACION DE LA MASA, LA CARGA Y EL MOMENTO

De la misma manera que se conserva la energía sin cambio alguno, se conserva la masa, la carga eléctrica, y el momento.† Por ejemplo, en cualquier reacción química ordinaria la masa y la carga neta es la misma para el producto final que la que era para el material inicial. Similarmente, en un choque, el momento antes y después del mismo. Sin embargo, al examinar la conservación del momento es necesario reconocer que éste es una cantidad vectorial.

CALOR Y TEMPERATURA

Mediante el tacto podemos diferenciar los cuerpos fríos y calientes, hasta un grado limitado. Con esta base burda, podemos demostrar que cuando un tubo con mercurio caliente se coloca en un vaso que contenga agua fría, el mercurio se enfría y el agua se calienta. Se observa un comportamiento paralelo siempre que un cuerpo caliente se pone en contacto con un cuerpo frío. Como explicación, decimos que el calor fluye espontáneamente del cuerpo caliente al frío. Las consecuencias de estos hechos aparentemente inocentes se tratan desde el capítulo 12 hasta el 27.

Encontramos que ocurren muchos cambios físicos en el mercurio cuando se calienta o se enfría. Por ejemplo, si se calienta un tubo con mercurio, éste se dilata. Cuando este tubo está frío, y se sumerge en agua hirviente (a la presión atmosférica normal), el mercurio se dilata y finalmente asciende hasta un determinado punto del

† Nuevamente excluimos cambios tales como fusión o fisión en las que aparentemente se convierten cantidades medibles de masa a energía.

tubo. Por otra parte, si calentamos fuertemente el tubo y luego lo sumergimos en agua hirviendo, el mercurio se contrae hasta que finalmente llega al mismo punto en el tubo. Independientemente del calentamiento o el enfriamiento que intervenga, la superficie del mercurio regresa al mismo punto en el tubo. Similarmente, en una mezcla de agua y hielo a la presión atmosférica normal, el mercurio siempre regresa a un nivel definido diferente del anterior. Marcando estos dos puntos, nos referiremos a ellos como *punto de ebullición* y *punto de congelación*. Ahora podemos marcar un cierto número de divisiones entre estos dos puntos y suponemos que el grado o falta de calor del mercurio en relación con el agua con hielo y el agua hirviendo quedan determinados por la altura del mercurio en este tubo.†

Este tubo de mercurio es ahora un termómetro, y la altura alcanzada por el mercurio mide la temperatura. Ahora sumergimos el termómetro en una sustancia *A*. Si *A* y el termómetro no tienen el mismo grado de calor, éste fluirá, pero con el tiempo el mercurio se ajustará a un nivel dado y no cambiará más. Entonces, ambos, *A* y el mercurio están a la temperatura θ_A que corresponde a la altura del mercurio en el tubo. Decimos que *A* y el termómetro están en equilibrio térmico, ya que no hay más flujo de calor entre ellos. Ahora midamos la temperatura de un segundo cuerpo *B* con un duplicado del termómetro. Si θ_A es mayor que θ_B, el calor fluye de *A* a *B* cuando se ponen en contacto; es decir, *A* se enfría y *B* se calienta. El inverso, por supuesto, es otra posibilidad. Pero, si θ_A es igual a θ_B, no fluye calor entre los dos cuerpos y se dice que están en equilibrio térmico.

En resumen: *La temperatura es un índice de la dirección en que fluye calor. El calor fluye espontáneamente de un cuerpo con una temperatura más alta a un cuerpo con una temperatura más baja. Si la temperatura de* A *es igual a la temperatura de* B, *no habrá flujo de calor, es decir, están en equilibrio térmico entre sí. Si* A *está en equilibrio térmico con* B *y* B *está en equilibrio térmico con* C, A *está en equilibrio térmico con* C.

ESCALA DE TEMPERATURA

Si marcamos como cero, en el termómetro el punto de congelación del agua y señalamos cien divisiones entre éste y su punto de ebullición, el termómetro se basa entonces en la escala de temperatura centígrada. Una división corresponde a un grado centígrado o Celsius (1° C) y los puntos de congelación y ebullición son respectivamente 0° y 100° C.

Si marcamos en el termómetro con 32 el punto de congelación del agua y se señalan ciento ochenta divisiones entre éste y el punto de ebullición, el termómetro se basa en la escala de temperatura Fahrenheit. Una división corresponde a un grado Fahrenheit (1° F) y los puntos de congelación y ebullición del agua son 32° F y 212° F, respectivamente.

† Podríamos tomar cualquiera de las propiedades del mercurio que cambian con el calentamiento, v.gr., resistencia y usar esto como nuestra medida del grado de calor.

Estrictamente hablando, cada división corresponde a un grado de temperatura; los intervalos marcados en un termómetro de mercurio no serán exactamente iguales. Si, por otra parte, construimos un termómetro, en el que un gas a presión constante sustituye al mercurio (fig. 5), los intervalos serán iguales si la presión del gas es suficientemente baja. Esta es la base de la escala de temperaturas. Si examinamos este termómetro de gas, encontramos que el comportamiento del gas a temperaturas elevadas sugiere que el volumen del gas será cero a $-273.15°$ C. Esto conduce a otra base diferente para la escala de temperatura, la escala absoluta, en la que el cero corresponde a la temperatura en que el volumen del gas (idealmente) es cero. Como la escala absoluta fue sugerida por Lord Kelvin, se le conoce como la escala Kelvin de temperaturas, °K.

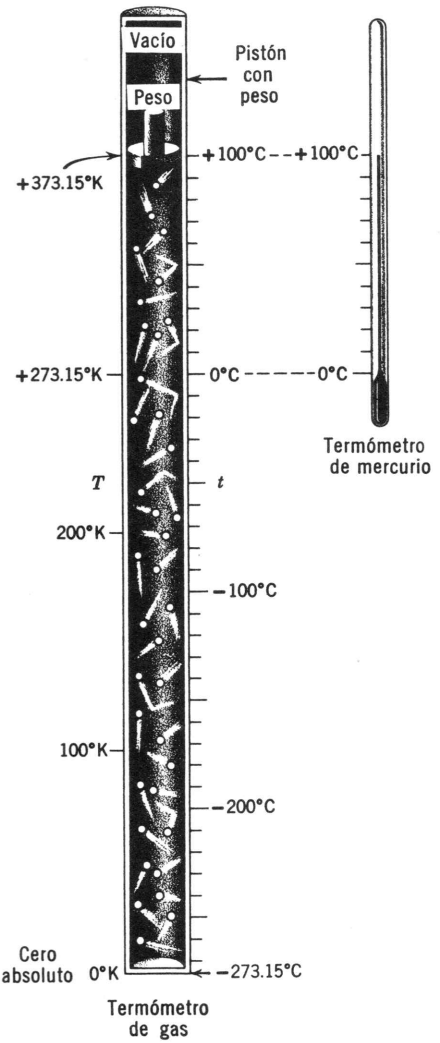


Fig. 5. Termómetros.

A continuación se expresan las relaciones entre las diferentes escalas de temperatura:

$$t°\text{F} = \frac{180}{100} \times t°\text{C} + 32$$
$$T°\text{K} = t°\text{C} + 273.15$$

tanto $t°$ como $T°$ expresan las temperaturas en las unidades indicadas.

TRABAJO Y CALOR

La unidad fundamental del calor es la caloría. La caloría es, por definición, la cantidad de calor requerido para aumentar la temperatura de un gramo de agua desde 14.5° C hasta 15.5° C. Por lo tanto, si una barra de hierro caliente se sumerge en 1 000 g de agua a 14.5° C y la temperatura asciende hasta 15.5° C, decimos que ha fluido una cantidad de calor de 1 000 calorías (cal) desde la barra de hierro al agua.

El trabajo y el calor se relacionan. Por ejemplo, en la mayoría de las máquinas, parte del trabajo puesto en ellas se "pierde" en la fricción como calor "disipado" ¿Constituye esto una violación a la conservación de la energía? ¡No! Cuando estudiemos la primera ley de la termodinámica, veremos que tanto el trabajo como el calor son manifestaciones externas de energía. ¿Podemos entonces convertir trabajo a calor y viceversa, igual que interconvertimos energía potencial a cinética? Sí y No. Joule demostró que siempre podemos convertir trabajo a calor disipando todo el trabajo como calor; de hecho, él estableció que una cantidad definida de trabajo se puede convertir en una cantidad definida de calor. En la actualidad sabemos que este equivalente es precisamente 1.000 calorías por cada 4.184×10^7 ergios (equivalente mecánico del calor) de trabajo. El proceso inverso —la conversión de calor a trabajo— es limitado en cierto modo como lo describe la segunda ley de la termodinámica.

Al tratar con la termodinámica, frecuentemente hablamos de flujo de calor de o hacia un cuerpo y su relación con energía. Como el trabajo se relaciona más claramente con la energía, podemos encontrar útil, como dice Planck, pensar en el calor en término de su equivalente mecánico. En otras palabras, cuando hablamos de flujo de calor, puede ser útil visualizar el flujo de calor como proveniente de la disipación de una cantidad equivalente de trabajo.

Apéndice B

Matemáticas

FUNCIONES

En el apéndice A se trataron las siguientes ecuaciones:

$$E_k = [\tfrac{1}{2}m]v^2 \qquad \text{(pág. 777)} \qquad (1)$$

$$F = \left[\frac{Q_1 Q_2}{K}\right]\frac{1}{r^2} \qquad \text{(pág. 773)} \qquad (2)$$

$$t°\text{F} = 1.80t°\text{C} + 32 \qquad \text{(pág. 783)} \qquad (3)$$

La primera de éstas es la definición de energía cinética; la segunda es una expresión de la ley de Coulomb; la última dice cómo convertir temperaturas de la escala centígrada a la Farenheit. Por el momento, nos importa principalmente la forma de estas ecuaciones y, por simplicidad, consideraremos sus formas cuando las cantidades entre paréntesis tomen valores fijos. Cada valor de v en (1) [ó r en (2), ó $t°$ C en (3)] determina el valor de E_c (ó F, ó $t°$ F). Podemos escoger cualquier valor para las cantidades escritas con negritas, pero una vez que se hace esta selección, se ha determinado el valor de la cantidad de la izquierda; por lo tanto, la cantidad escrita con negritas se llama *variable independiente*, y la cantidad de la izquierda *variable dependiente*. Así, con las restricciones antes mencionadas, las tres ecuaciones son de la forma general.

$$y = f(x)$$

en donde y y x son símbolos para las variables dependientes e independientes respectivamente y $f(x)$ se lee "una función de la variable independiente x". Con esta anotación, el valor de y cuando x tiene un valor específico c se escribe como $f(c)$. Si las cantidades entre paréntesis *no* son fijas, hay dos variables independientes en la ec. (1) y cuatro variables independientes en la ec. (2). ¿Cuáles son éstas?

GRAFICAS

La forma de la relación expresada en una ecuación se puede mostrar en una *gráfica*. Una gráfica contiene una línea vertical, llamada *ordenada*, a lo largo de la cual la distancia es proporcional al valor de la variable dependiente, y una línea horizontal llamada abscisa a lo largo de la cual la distancia es proporcional al valor de la variable independiente. En una ecuación dada, cada punto sobre la abscisa especifica un valor sobre la ordenada. Por lo tanto, cuando x toma el valor de c, el punto que está a una distancia c a lo largo de la abscisa y una distancia $f(c)$ hacia arriba por la ordenada especifica los valores que están de cuerdo con la ecuación $y = f(c)$. El conjunto de puntos correspondientes a todos los valores posibles de x proporciona una línea a la que se llama *gráfica*. En la práctica, la gráfica de una ecuación se construye dibujando una línea a lo largo de puntos representativos.

Como un ejemplo mostramos en la fig. 1 una gráfica de la ec. (1) con $m = 1$ g, la cual se basó en los valores calculados que se muestran en la tabla 1. Cada anotación de la tabla 1 corresponde a un punto (círculo) en la fig. 1 y la gráfica consiste en una línea continua que une estos puntos.

Las figuras 2 y 3 muestran, respectivamente, las gráficas de las ecuaciones 2 y 3. La gráfica de la fig. 3 es interesante porque es una línea recta. Todas las gráficas que son una línea recta tienen una ecuación de la forma $y = mx + b$; por lo tanto, están caracterizadas completamente por m, la tangente del ángulo que hace la línea recta con la abscisa, y b, el punto en el cual se cruza con la ordenada; estas cantidades, indicadas en la fig. 3, se llaman *pendiente* e *intersección*, respectivamente.

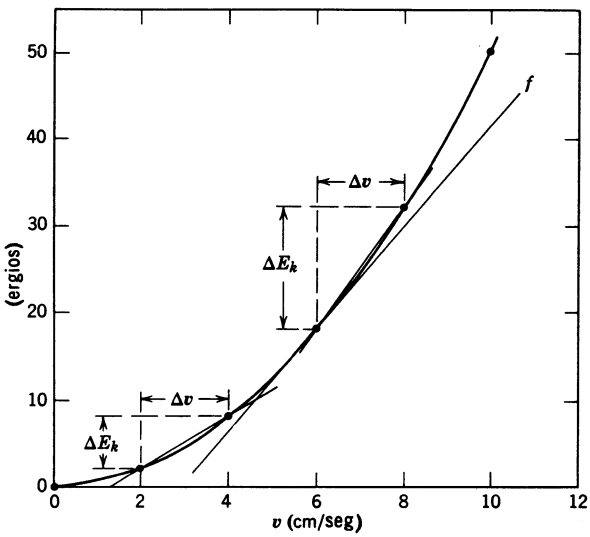


Fig. 1. Gráfica de E_c contra v.

TABLA 1. Puntos de la ecuación 1

E_c (ergios)	v(cm/seg)
0	0
2	2
8	4
18	6
32	8
50	10

Con la elección apropiada de las variables, siempre es posible cambiar una línea curva en una línea recta. Por ejemplo, la Ec. (1) proporciona una línea recta con intersección cero y pendiente $m/2$ cuando se grafica E_c contra v^2. Por supuesto, al graficar E_c contra v^2 se tiene una línea recta con pendiente $m/2$ e intersección cero y se debe cumplir la Ec. (1). La conservación de una curva obtenida al graficar los datos experimentales, a una línea recta mediante un cambio apropiado de variables, constituye una de las mejores maneras de establecer la ecuación que describe los datos experimentales.

DERIVADAS

Consideremos las ecuaciones de la forma $y = f(x)$. ¿Cuál es el cambio que experimenta por unidad de cambio en x? Supongamos que el valor de la variable

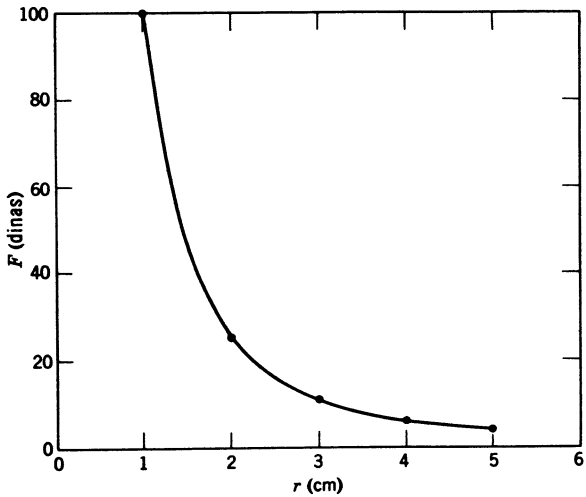


Fig. 2. Gráfica de la Ec. (2) con $Q_1Q_2/k = 100$.

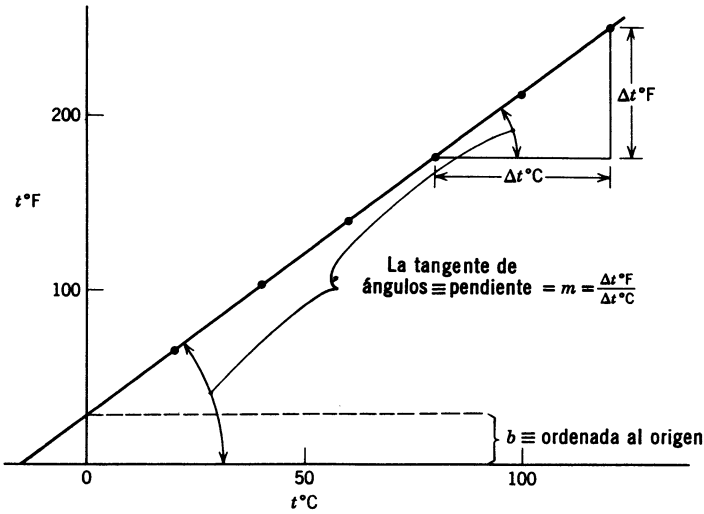


Fig. 3. Gráfica de la Ec. (3).

independiente cambia en una cantidad Δx y el cambio correspondiente en y es Δy. Podemos representar esto por una ecuación:

(a) $$y = f(x)$$

(b) $$y + \Delta y = f(x + \Delta x)$$

en donde $f(x + \Delta x)$ es el valor de la función cuando la cantidad $(x + \Delta x)$ se sustituye por la variable independiente siempre que ésta aparezca. Si restamos la primera ecuación de la segunda y dividimos entre Δx, obtenemos

(c) $$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \tag{4}$$

en donde $\Delta y/\Delta x$ representa el cambio en y al cambiar x, es decir, la cantidad buscada.

Consideremos la cantidad correspondiente a $\Delta y/\Delta x$ para la Ec. (3). Una vez que cambiamos los símbolos, podemos seguir los mismos pasos. Es decir

(a′) $$t°\text{F} = 1.80t°\text{C} + 32$$

(b′) $$t°\text{F} + \Delta t°\text{F} = 1.80(t°\text{C} + \Delta t°\text{C}) + 32$$

Restando (a′) de (b′) y dividiendo por $\Delta t°$ C, obtenemos

$$\frac{\Delta t°\text{F}}{\Delta t°\text{C}} = 1.80$$

Para cualquier ecuación que dé una gráfica de línea recta, $\Delta y/\Delta x$ *es una constante igual a la pendiente,* m.

Calculemos $\Delta E_c/\Delta v$ para la Ec. (1). Con los mismos pasos usados antes encontramos

(a″) $$E_k = [\tfrac{1}{2}m]\, v^2$$

(b″) $$E_k + \Delta E_k = [\tfrac{1}{2}m]\, (v + \Delta v)^2$$

o $$E_k + \Delta E_k = [\tfrac{1}{2}m]\, (v^2 + 2(\Delta v)v + (\Delta v)^2)$$

Restando (a″) de (b″) y dividiendo por Δv, obtenemos

(c″) $$\frac{\Delta E_k}{\Delta v} = [\tfrac{1}{2}m][2v + \Delta v] \tag{5}$$

En este caso encontramos que el cambio de la variable dependiente con el de la variable independiente *no* es una constante. *Para cualquier ecuación que da una gráfica de línea curva, el valor de* $\Delta y/\Delta x$ *depende de ambos valores* x *y* Δx.

Podemos eliminar la dependencia de $\Delta y/\Delta x$ con el tamaño del incremento Δx evaluando $\Delta y/\Delta x$ cuando Δx es muy pequeño. Este proceso, conocido como obtención del límite, hace que todas las cantidades multiplicadas por Δx sean iguales a cero. *En el límite, a medida que* Δx *se aproxima a cero,* Δy *también se aproxima a cero, pero la relación* $\Delta y/\Delta x$ *se aproxima a una cantidad definida llamada la derivada de* y *con respecto a* x, *la cual se prepresenta por* dy/dx. Matemáticamente esta ecuación se escribe como sigue:

$$\lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{dy}{dx} \tag{6}$$

Examinemos la definición de la gráfica anterior tal como se aplica a la Ec. (1) y $\Delta E_c/\Delta v$ (Ec. 5). En primer lugar, es sencillo calcular dE_c/dv. Cuando Δv tiende a cero, $\Delta E_c/\Delta v$ se aproxima a mv. La naturaleza de este proceso de límite puede interpretarse más sencillamente refiriéndonos a la fig. 1. En cualquier punto de esta gráfica $\Delta E_c/\Delta v$ es la pendiente de la línea recta que conecta los puntos de la gráfica en v y $v + \Delta v$. La fig. 1 muestra tales líneas en $v = 2$ cm seg^{-1} y $v = 6$ cm seg^{-1} con $\Delta v = 2$ cm seg^{-1}. Como se espera (Ec. 5), la pendiente de estas líneas aumenta a medida que v aumenta. ¿Qué pasa conforme que Δv disminuye? La figura 4 muestra una parte de la gráfica de la fig. 1 aumentada cerca de $v = 6$ cm seg^{-1}. Para $\Delta v = 2$ cm seg^{-1}, $\Delta E_c/\Delta v$ es la pendiente de la línea 1; para $\Delta v = 1$ cm seg^{-1}, $\Delta E_c/\Delta v$ es la pendiente de línea 2. A medida que se reduce aún más Δv, $\Delta E_c/\Delta v$ se aproxima a la pendiente de línea f. En la tabla 2 se dan valores de $\Delta E_c/\Delta v$ a $v = 6$ para varios valores de Δv. Así, la pendiente de la línea recta f es dE_c/dv. La línea f, que también se muestra en la fig. 1,

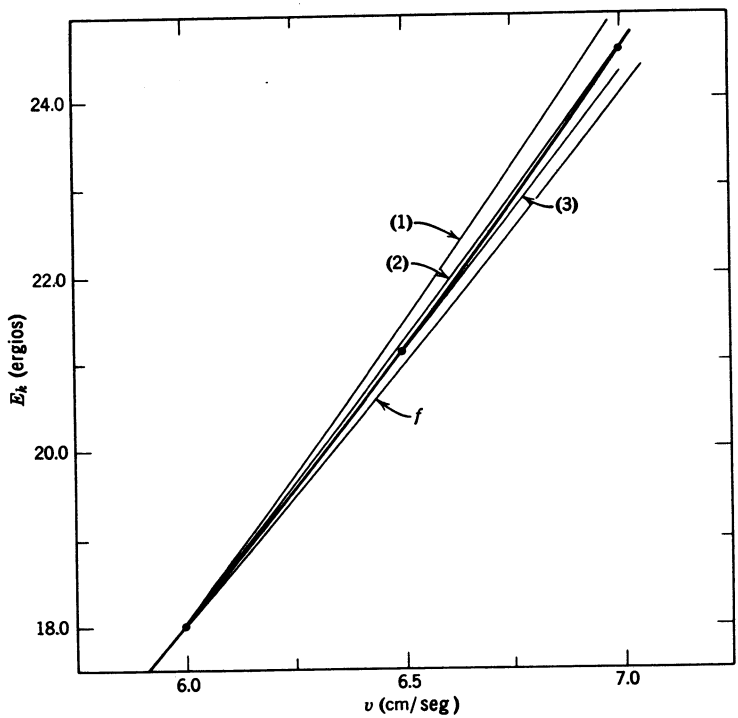


Fig. 4. Ampliación de la fig. 3.

se llama *tangente* a la curva en $v = 6$. En general, $df(x)/dx$ en $x = c$ *es la pendiente de la tangente a una gráfica de* f(x) *contra* x *en* x = c.

Aplicando la Ec. (6) fue relativamente fácil obtener la derivada de la Ec. (1). Veamos ahora un ejemplo más complicado y calculemos la derivada de la ecuación.

$$E_p = -\frac{e^2}{r}$$

donde e^2 es una constante. Con la ayuda de la Ec. (4), obtenemos

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta r} = \frac{-\dfrac{e^2}{r + \Delta r} + \dfrac{e^2}{r}}{\Delta r}$$

Como no es fácil tomar el límite y obtener la derivada en la forma que está, escribimos $e^2/(r + \Delta r)$ como sigue:

$$\frac{e^2}{r + \Delta r} = \frac{e^2}{r}\frac{1}{(1 + \Delta r/r)}$$

TABLA 2. $\Delta E_c/\Delta v$ a $v = 6$ cm/seg^{-1}.

Δv (cm seg^{-1})	$\Delta E_c/\Delta v$ (g cm seg^{-1})	En la fig. 4 $\Delta E_c/\Delta v$ es la tangente a la línea núm.
2.000	7.000	1
1.000	6.500	2
0.500	6.250	3
0.100	6.050	no se muestra
0.010	6.005	no se muestra
0.002	6.001	no se muestra
0.000	6.000 (dE/dv)	f

Dividiendo, encontramos

$$
\begin{array}{r|l}
1 + \dfrac{\Delta r}{r} & 1 - \dfrac{\Delta r}{r} + \left(\dfrac{\Delta r}{r}\right)^2 + \cdots \\
\hline
1 & \\
1 + \dfrac{\Delta r}{r} & \\
\hline
-\dfrac{\Delta r}{r} & \\
-\dfrac{\Delta r}{r} - \left(\dfrac{\Delta r}{r}\right)^2 & \\
\hline
+\left(\dfrac{\Delta r}{r}\right)^2 & \\
+\left(\dfrac{\Delta r}{r}\right)^2 + \left(\dfrac{\Delta r}{r}\right)^3 &
\end{array}
$$

Aquí $\cdots$ se usa para indicar una serie de términos que contienen Δr elevados a potencias mayores que 2. Usando esta forma, podemos escribir

$$
\frac{\Delta E_p}{\Delta r} = \frac{\dfrac{e^2}{r}\left(1 - \dfrac{\Delta r}{r} + \left(\dfrac{\Delta r}{r}\right)^2 + \cdots\right) + \dfrac{e^2}{r}}{\Delta r}
$$

$$
= + \frac{e^2}{r^2} - \frac{e^2\,\Delta r}{r^3} - \cdots
$$

y, en el límite, cuando $\Delta r \to 0$

$$
\frac{dE_p}{dr} = \frac{e^2}{r^2}
$$

En la tabla 3 se dan las derivadas que consideramos útiles en este curso. Las primeras tres anotaciones son formas generales de las tres derivadas que acabamos de

calcular. La cuarta se refiere al logaritmo natural tratado en la pág. 806. La última nos muestra cómo manejar funciones que contienen el producto de dos funciones cuando se conocen sus derivadas. Las últimas derivadas se pueden obtener por procedimientos análogos a aquéllos usados con las tres primeras.

DIFERENCIAL TOTAL

Algunas veces es conveniente separar la relación representada por $df(x)/dx$ y *tratar con* $df(x)$ y dx separadamente como si fueran cantidades algebraicas. *Podemos obtener* df(x), *llamada diferencial* total, *partiendo de la siguiente ecuación que la define:*

$$df(x) \equiv \frac{df(x)}{dx}\,dx \tag{7}$$

La última columna de la tabla 3 da las diferenciales totales que nos interesan. Rigurosamente hablando, es incorrecto tratar a dx como una cantidad algebraica ordinaria. En el proceso de límite (Ec. 6) cualquier factor que multiplica a Δx se vuelve cero. A pesar de esto no tenemos problema, si suponemos que los símbolos $df(x)$ y dx significa que no hemos llegado realmente al límite donde $\Delta x = 0$, pero estamos suficientemente cerca de modo que $\Delta f(x) \div \Delta x$ es esencialmente igual a $df(x)/dx$. (Para las anotaciones de la tabla 2 esto puede corresponder a la penúltima). Nunca evaluamos $df(x)$ y dx como tales; siempre se les aplica primero una operación de límites.

INTEGRACION

Hemos visto cómo obtener $df(x)$ cuando conocemos $f(x)$; veremos ahora cómo se obtiene $f(x)$ cuando se conoce $df(x)$. *A este proceso inverso a la diferenciación se le llama integración.*

TABLA 3. Derivadas [a]

	$f(x)$	$\frac{df(x)}{dx} = F(x)$	$df(x)$
i	cx	c	$c\,dx$
ii	cx^2	$2cx$	$2cx\,dx$
iii	$-\frac{c}{x}$	$\frac{c}{x^2}$	$\frac{c\,dx}{x^2}$
iv	$c \ln x$	$\frac{c}{x}$	$\frac{c\,dx}{x}$
v	cyz	$cz\frac{dy}{dx} + cy\frac{dz}{dx}$	$cz\,dy + cy\,dz$

[a] c es cualquier constante.

Por conveniencia vamos a introducir una nueva notación. Consideraremos una secuencia de valores de x. $x_a = a, x_1, x_2, \ldots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \ldots, x_{b-1}, x_b = b$, en donde x_i es un miembro general de la secuencia y difiere de sus vecinos en una cantidad Δx. (Si x_a y x_b son fijos, el número de miembros x_i dependerá del tamaño de Δx.) Introduzcamos la notación

$$\Delta f(x_i) = f(x_i + \Delta x) - f(x_i) = f(x_{i+1}) - f(x_i)$$

Si Δx es lo suficientemente pequeño para que lo anterior sea una diferencial total, podemos escribir (ec. 7).

$$f(x_{i+1}) - f(x_i) = \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=x_i} dx$$

en donde $(df(x)/dx)_{x=x_i}$ expresa el valor de la derivada cuando $x = x_i$.

Para la secuencia total de valores de x, obtenemos la serie de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
f(x_1) - f(a) &= \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=a} dx \\
f(x_2) - f(x_1) &= \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=x_1} dx \\
f(x_3) - f(x_2) &= \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=x_2} dx \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
f(b) - f(x_{b-1}) &= \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=x_{b-1}} dx
\end{aligned}$$

Si sumamos todas éstas, obtenemos para el primer miembro de la ecuación

$$\cancel{[f(x_1)} - (f(a)] + \cancel{[f(x_2)} - \cancel{f(x_1)}] + [f(x_3) - \cancel{f(x_2)}] + \cdots = f(b) - f(a)$$

Podemos representar el segundo miembro por

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=a} dx + \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=x_1} dx + \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=x_2} dx + \cdots \\
&\equiv \sum_{x_i=a}^{x_i=x_{b-1}} \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=x_i} dx
\end{aligned}$$

donde el símbolo $\sum_{x_i=a}^{x_i=x_{b-1}}$ se lee como "la suma de los términos formados al permitir que $x_i = a$, $x_i = x_1$, $x_i = x_2$, y así sucesivamente hasta $x_i = x_{b-1}$." Por lo tanto, podemos escribir

$$f(b) - f(a) = \sum_{x_i=a}^{x_i=x_{b-1}} \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=x_i} dx$$

De acuerdo con nuestro razonamiento referente a las diferenciales totales, esto se representa mejor por la ecuación

$$f(b) - f(a) = \lim_{\Delta x \to 0} \sum_{x_i=a}^{x_i=x_{b-1}} \left(\frac{df(x)}{dx}\right)_{x=x_i} \Delta x$$

La definición general de una integral es

$$\lim_{\Delta x \to 0} \sum_{x_i=a}^{x_i=x_{b-1}} [F(x)_{x=x_i} \Delta x_i] \equiv \int_a^b F(x)\, dx$$

en donde el símbolo $\int_b^a$ *es una S estilizada* (que significa suma) *y se lee "la integral desde* a *hasta* b *de* F(x)". De acuerdo con esta definición y la ecuación anterior,

$$f(b) - f(a) = \int_a^b \frac{df(x)}{dx}\, dx = \int_a^b df(x) \tag{8}$$

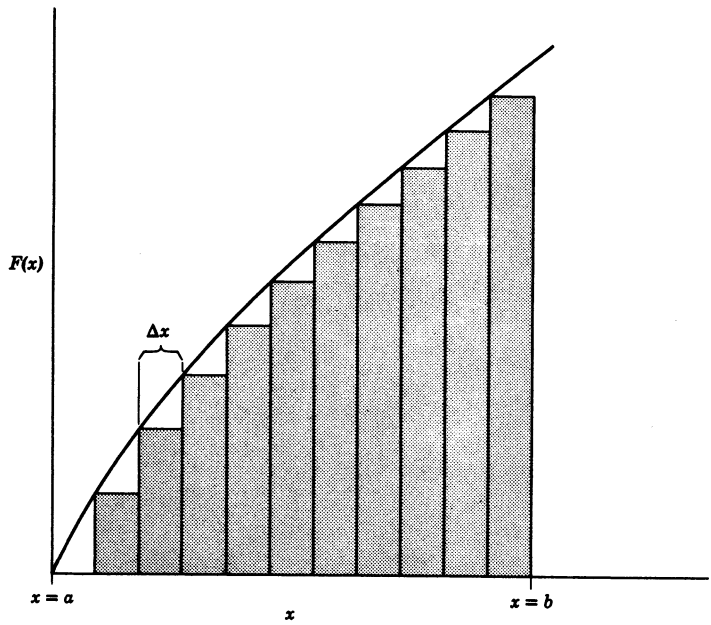


Fig. 5. F(x) contra x.

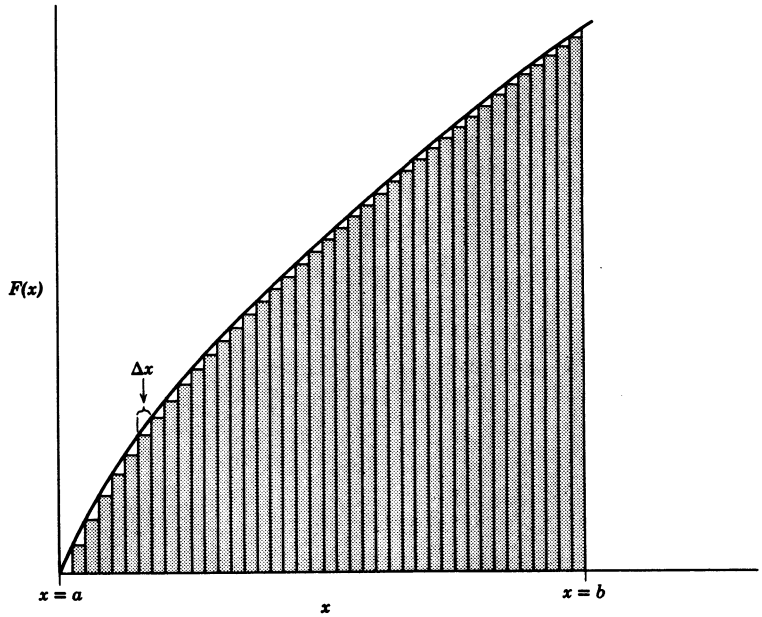


Fig. 6. F(x) contra x.

Como con la diferencial, la integral se puede interpretar gráficamente. En la fig. 5 hemos trazado la gráfica de $F(x)$ contra x. Sobre la abscisa hemos marcado una secuencia de valores de x difiriendo cada uno en una cantidad Δx. También hemos mostrado una serie de rectángulos sombreados cada uno de los cuales tiene una altura $(F(x))_{x=x_i}$ y ancho Δx; por lo tanto, el área de uno de estos rectángulos es $(F(x)_{x=x_i})\,\Delta x$, y la suma de sus áreas es:

$$\sum_{x_i=a}^{x_i=x_{b-1}} (F(x)_{x=x_i})\Delta x$$

La fig. 6 muestra una gráfica similar en la que Δx es mucho más pequeña. Se puede ver que a medida que se acorta Δx el área total (sombreada) de los rectángulos se aproxima al área bajo la curva desde $x = a$ hasta $x = b$. En otras palabras, la integral $\int_a^b F(x)\,dx$ *es el área bajo la gráfica de* $F(x)$ *contra* x *entre* $x = a$ *y* $x = b$. Finalmente, como $F(x)$ siempre representa la diferencial de alguna función de x, $df(x)/dx$, podemos decir que

$$f(a) - f(b) = \int_a^b \frac{df(x)}{dx}\,dx = \int_a^b d(f(x))$$

es el área bajo la gráfica de df(x)/dx *contra* x *entre* x = a *y* x = b.

APLICACIONES DE CALCULOS

Muchas de las aplicaciones del cálculo se refieren a cálculos de trabajo, una cantidad definida por la siguiente ecuación:

$$W_{a\to b} = F \cdot (b - a)$$

donde $W_{a\to b}$ es el trabajo efectuado al mover un objeto desde a hasta b, una distancia $b - a$, y F es una fuerza *constante* que actúa en una dirección positiva o negativa. (Se debe recordar que la fuerza es una cantidad vectorial, es decir, positiva si actúa en la dirección en que aumenta x, negativa si actúa en la dirección en que disminuye x.) Frecuentemente la fuerza depende de la posición del objeto y, si así ocurre, escribimos la ecuación anterior como sigue:

$$\delta W = F(x)\ \Delta x$$

En esta ecuación, el cambio de posición, Δx, se considera tan pequeña que la fuerza, $F(x)$, es prácticamente constante en este intervalo y δW representa el trabajo efectuado. Ahora, para calcular este trabajo cuando el objeto cambia su posición desde a hasta b, necesitamos sólo sumar todos los δW del trabajo hecho en una serie de cambios parciales comenzando desde a y terminando en b. Para asegurar que $F(x)$ permanece constante en un incremento cualquiera, haremos cada intervalo tan pequeño como sea posible. De acuerdo con esto

$$W_{a\to b} = \lim_{\Delta x\to 0} \sum (F(x))_{x=x_i}\ \Delta x$$

De esto se concluye que la ecuación general para el trabajo efectuado al ir de a *hasta* b *es*

$$W_{a\to b} = \int_a^b F(x)\ dx$$

Problema de ejemplo 1: Cerca de la Tierra la fuerza sobre una masa m es constante e igual a mg, en donde $g = 980$ cm seg^{-2}. Calcúlese la cantidad de trabajo efectuado al levantar 454 g de masa desde el nivel del mar hasta una altura de 10 000 cm.

Si escogemos que en la dirección vertical x es positiva, podemos escribir

$$W_{0\to 10^4} = \int_0^{10{,}000} (+mg)\ dx$$

El signo positivo significa que la fuerza actúa en dirección positiva de x. De i de la tabla 3 escribimos

$$W_{0\to 10^4} = \int_0^{10{,}000} d(+mgx)$$

Y, de la Ec. 8 $$W_{0\to 10^4} = (mgx)_{x=10^4} - (mgx)_{x=0}$$

ó

$$W_{0\to 10^4} = +mg(10\,000) = 44.5 \times 10^8 \text{ g cm}^2 \text{ seg}^{-2} \text{ (ergios)}$$

Se puede observar que, de acuerdo con nuestras definiciones anteriores, esto significa que la energía potencial, E_p, de esta masa con relación a su valor al nivel del mar es $+44.5 \times 10^8$ ergios.

Problema de ejemplo 2: Dos partículas con una carga $+q$ *ues* y $-q$ *ues* son separadas en el vacío. *(a)* Calcular el trabajo efectuado si las separaciones inicial y final son r_0 y r_f cm respectivamente $(r_f > r_0)$. *(b)* Calcular el trabajo efectuado cuando r_f se hace infinito. *(c)* ¿Cuál es la energía potencial de las partículas cargadas a r_0 comparada como aquélla a $r_f = \infty$.† *(d)* Calcular c cuando $q = 4.8 \times 10^{-10}$ *ues* y $r_0 =$ Å. Expresando el resultado en electrón voltios.

(a) $$W_{r_0\to r_f} = \int_{r_0}^{r_f} + \frac{q^2}{r^2}\,dr$$

El signo + aparece porque la fuerza que efectúa el trabajo es igual y opuesta a la obtenida a partir de la Ley de Coulomb (pág. 774) con $K = 1$. De iii de la tabla 3, obtenemos

$$W_{r_0\to r_f} = -\int_{r_0}^{r_f} d\left(\frac{q^2}{r}\right)$$

y la Ec. 8 proporciona

$$W_{r_0\to r_f} = -\frac{q^2}{r_f} + \frac{q^2}{r_0}$$

(b) Claramente, cuando r_f se hace muy grande, el primer término de la derecha se hace cero; y por lo tanto

$$W_{r_0\to\infty} = +q^2/r_0$$

(c) De acuerdo con nuestra definición (pág. 777), la energía potencial en relación con $r = \infty$ está dada por

pero $$E_p = (W_{\infty\to r_0})$$

$$W_{\infty\to r_0} = -(W_{r_0\to\infty})$$

y por lo tanto

$$E_p = -\frac{q^2}{r_0}$$

(d) Para pasar a unidades cgs, escribimos

$$E_p = -\frac{(4.8 \times 10^{-10} \text{ esu})^2}{2.78 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

† El símbolo para representar infinito es ∞.

ó

$$E_p = -8.3 \times 10^{-12} \text{ g cm}^2 \text{ seg}^{-2} \text{ (ergios)}$$

y, pasando de ergios a electrón voltios (pág. 800), obtenemos

$$E_p = -8.3 \times 10^{-12} \text{ ergios} \times \frac{1 \text{ ev}}{1.60 \times 10^{-12} \text{ ergios}} = -5.2 \text{ ev}$$

Problema de ejemplo 3: La fig. 7 muestra un esquema de un cilindro con un pistón a prueba de fugas con una sección transversal de área de A cm^2, el cual contiene un gas de volumen $V_i = Ax_i$. Consideremos que este gas sigue la ley de los gases ideales

$$PV = nRT$$

en donde P es la presión del gas, es decir, la fuerza por unidad de área ejercida sobre el pistón; V es el volumen del gas, n el número de moles de gas; R es una constante; y T es la temperatura absoluta. Calculemos el trabajo efectuado por la fuerza externa F_e cuando el volumen cambia a $V_f = Ax_f$. El resultado, por supuesto, depende del valor de F_e y consideremos dos casos: *(a)* La fuerza externa balancea la fuerza interna siempre y T es constante; *(b)* la fuerza externa se mantiene constante a AP_0.

Para el cambio pequeño escribimos $\delta W = -F_e\, dx$, en donde ya hemos puesto el signo menos, porque la fuerza se dirige hacia abajo. Por conveniencia podemos escribir nuevamente esto como

$$\delta W = -\frac{F_e}{A} \cdot A\, dx$$

ó

$$\delta W = -P_e \cdot dV$$

Para obtener la última ecuación hemos usado la definición de presión como una fuerza por unidad de área. Por lo tanto, para el cambio total

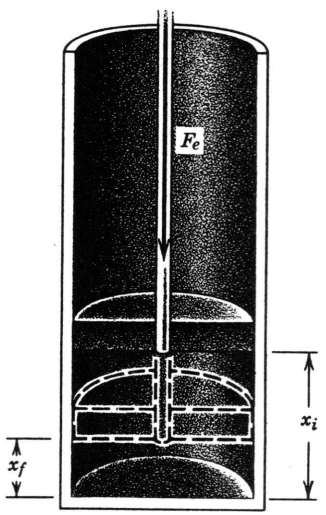


Fig. 7. Compresión de un gas.

$$W_{V_i \to V_f} = \int_{V_i}^{V_f} - P_e \cdot dV$$

Para *(a)* podemos escribir

$$P_e = P = \frac{nRT}{V}$$

Aquí n, R y T están fijos. De acuerdo con esto

$$W_{V_i \to V_f} = \int_{V_i}^{V_f} [-nRT] \frac{1}{V} dV$$

De iv en la tabla 3,

$$W_{V_i \to V_f} = \int_{V_i}^{V_f} d(-nRT \ln V)$$

$$-nRT (\ln V_f - \ln V_i) = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Para *(b)*

$$W_{V_i \to V_f} = -\int_{V_i}^{V_f} P_0 \cdot dV = \int_{V_i}^{V_f} d(-P_0 V)$$

$$W_{V_i \to V_f} = -P_0(V_f - V_i)$$

Se concluye que, en cualquier caso, el trabajo efectuado es negativo para una expansión y positivo para una compresión.

En todo el texto el estudiante se encontrará con muchas aplicaciones de cálculo similares a las anteriores. Así, que haremos uso frecuente de las relaciones expresadas en la tabla 3 y la Ec. 8. *Estas relaciones son tan importantes, que deben memorizarse.*

Apéndice C

Unidades

No tiene significado alguno decir que la distancia de Nueva York a Washington es 2.74×10^7. Al especificar una cantidad física, también debemos especificar las unidades. Las unidades son parte del problema y debe dárseles la misma importancia que a los números. En nuestro ejemplo, es evidente que la distancia tiene un significado sólo si especificamos las unidades; la distancia es 2.74×10^7 *centímetros.*

El sistema de unidades usadas en la ciencia, es el sistema métrico decimal en vez del *sistema inglés*. La relación de las unidades del sistema métrico decimal con respecto a las unidades del sistema inglés está contenida en la tabla 1.

Para relacionar sistemáticamente las unidades grandes y pequeñas del sistema métrico se han adoptado las siguientes convenciones:

mega significa *un millón*	(1 megabar = 10^6 bar)
micro significa *una millonésima*	(1 microgramo = 10^{-6} gramos)
kilo significa *mil*	(1 kilogramo = 10^3 gramos)
mili significa *una milésima*	(1 milímetro = 10^{-3} metros)
centi significa *un centésimo*	(1 centímetro = 10^{-2} metros)

En trabajos científicos algunas veces se usan unidades diferentes al sistema cgs, tratadas en el apéndice A. En la tabla 2 se han puesto estas unidades, junto con los factores de conversión y sus abreviaturas.

TABLA 1. El sistema métrico y el sistema inglés

	Sistema métrico		*Sistema inglés*
Longitud	1 metro (m)	=	39.37 pulgadas
Masa	1 kilogramo (kg)	=	2.205 libras
Tiempo	1 segundo (seg)	=	1 segundo
Volumen	1 litro (l)	=	0.880 cuarto

TABLA 2. Factores de conversión útiles

Longitud	1 centímetro (cm)/10^4 micrones (μ); 1 cm/10^8 Angstroms (Å)
Volumen †	$\frac{1 \text{ litro}}{1\,000 \text{ mililitros (ml)}}$; $\frac{1.000028 \text{ cm}^3}{1 \text{ ml}} \approx \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \text{ ml}}$
Masa	$\frac{1 \text{ unidad de masa atómica (uma)}}{1.66 \times 10^{-24} \text{ gramos (g)}}$
Presión	$\frac{1 \text{ atmósfera (atm)}}{1.0133 \times 10^6 \text{ g cm}^{-1} \text{ seg}^{-2} \text{ (dinas cm}^{-2})}$; $\frac{1 \text{ atmósfera (atm)}}{760 \text{ milímetros de mercurio (mm Hg)}}$
Energía	$\frac{1 \text{ caloría (cal)}}{4.184 \times 10^7 \text{ g cm}^2 \text{ seg}^{-2} \text{ (ergios)}}$; $\frac{1 \text{ electrón voltio (ev)}}{1.603 \times 10^{-12} \text{ ergios}}$; $\frac{1 \text{ ev}}{2.306 \times 10^4 \text{ cal}}$; $\frac{1 \text{ litro atm}}{24.22 \text{ cal}}$
Logaritmos	$\ln x = 2.303 \log x$

† El símbolo $\approx$ significa "aproximadamente igual a".

En los ejemplos siguientes, mostramos la forma apropiada de manejar las unidades en un problema. Obsérvese que siempre las unidades se tratan como parte de la cantidad.

Problema de ejemplo 1: Calcular el número de millas que hay en un kilómetro.

Supongamos que el único factor de conversión de longitud que tenemos entre el sistema inglés y el métrico es: 38.37 pulg/1 m. En estas condiciones tendremos que pasar todas las unidades inglesas a pulgadas, luego de pulgadas a metros, y finalmente pasar de metros a las unidades del sistema métrico que se desee. La respuesta pedida debe tener las unidades de millas por kilómetro. Por lo tanto, los factores con que comenzamos deben tener millas en el numerador o km en el denominador. Comencemos con 1 mi/5280 pies × ? = ? mi/km. Desde el principio, vamos a usar las unidades de varios factores de conversión como guía para resolver el problema. Ya tenemos millas en el numerador, como lo deseamos en la respuesta; por lo tanto debemos efectuar todas las conversiones en el denominador. Primero, convirtamos pies a pulgadas, así podemos usar nuestro factor de conversión para cambiar a unidades del sistema métrico.

$$\frac{1 \text{ mi}}{5\,280 \text{ pies}} \times \frac{1 \text{ pie}}{12 \text{ pulg}} \times ? = \frac{\text{mi}}{\text{km}}$$

Y con la ayuda de nuestro factor de conversión, esto se transforma en

$$\frac{1 \text{ mi}}{5\,280 \text{ pies}} \times \frac{1 \text{ pie}}{12 \text{ pulg}} \times \frac{39.37 \text{ pulg}}{1 \text{ m}} \times ? = \frac{\text{mi}}{\text{km}}$$

Las unidades del producto son ahora millas por metro. Para convertir a las unidades deseadas, debemos convertir el m del denominador a km. Así

$$\frac{1 \text{ mi}}{5\,280 \text{ pies}} \times \frac{1 \text{ pie}}{12 \text{ pulg}} \times \frac{39.37 \text{ pulg}}{1 \text{ m}} \times \frac{1000 \text{ m}}{1 \text{ km}} = 0.62 \text{ mi/km}$$

Observe que cuando estamos usando la notación de unidades, efectuamos la misma operación en las unidades que la que efectuamos en los números, y, por esto, los problemas de conversión como éstos siguen una secuencia lógica que se corrige por sí sola.

Problema de ejemplo 2: ¿Cuántas pulgadas cúbicas hay en un galón de un líquido?

Supongamos que no tenemos ninguna relación entre el sistema inglés de unidades de longitud y el sistema inglés de unidades de volumen, es decir, entre cuartos y pulgadas cúbicas, pero que sí tenemos este tipo de relación para las unidades métricas como la de la tabla 2. Por lo tanto, pasemos del sistema inglés de longitud al sistema métrico de longitud; del sistema métrico de longitud al sistema métrico de volumen, del sistema métrico de volumen al sistema inglés de volumen. Sin embargo, inmediatamente, nos damos cuenta de que no tenemos ningún factor que contenga pulgadas cúbicas. Esto no presenta grandes dificultades. Tenemos el factor 39.4 pulg/m. Si elevando al cubo este factor, obtenemos

$$\frac{6.1 \times 10^4 \text{ pulg}^3}{\text{m}^3}$$

Obsérvese que cuando elevamos al cubo el número, también elevamos al cubo las unidades. Ahora procedamos, paso a paso por el camino indicado antes. Esto nos lleva a

$$\frac{6.1 \times 10^4 \text{ pulg}^3}{\cancel{\text{m}^3}} \times \frac{1 \cancel{\text{m}^3}}{10^6 \cancel{\text{cm}^3}} \times \frac{1 \cancel{\text{cm}^3}}{1 \cancel{\text{ml}}} \times \frac{1\,000 \cancel{\text{ml}}}{1 \cancel{\text{lt}}} \times \frac{1 \cancel{\text{lt}}}{0.880 \cancel{\text{cuartos}}} \times \frac{4 \cancel{\text{cuartos}}}{1 \text{ gal}} = 231 \text{ pulg}^3/\text{gal}$$

El segundo factor en este producto se obtuvo de manera similar al usado para obtener el primer factor.

Las unidades se usan no sólo para los problemas que comprenden conversiones de un sistema de unidades a otro, también sirven como una guía útil para tratar con todo tipo de problemas. Para ver esto, consideremos un ejemplo más.

Problema de ejemplo 3: En 1 ml de agua hay unas 3×10^{22} moléculas, las cuales tienen un diámetro aproximado de 2 Å (1 Å = 10^{-8} cm). Si con todas las moléculas de agua que sean necesarias se formara una columna que tuviera una molécula de agua de ancho, ¿cuántos mililitros de agua serán necesarios para llegar a la estrella más cercana? (La estrella más cercana está a 4.3 años luz de la Tierra. Un año luz es la distancia que viaja la luz en un año; la velocidad de la luz = 3×10^{10} cm/seg.)

Este problema consta de tres pasos más o menos separados; primero debemos averiguar qué tan lejos está la estrella de la Tierra en Angstroms; segundo, debemos calcular cuántas moléculas se necesitarán para cubrir esta distancia. Por último calcular cuántos milímetros de agua corresponden a este número de moléculas. Estos tres pasos se indican a continuación.

$$\frac{3 \times 10^{10} \cancel{\text{cm}}}{\cancel{\text{seg}}} \times \frac{60 \cancel{\text{seg}}}{\cancel{\text{min}}} \times \frac{60 \cancel{\text{min}}}{1 \cancel{\text{hr}}} \times \frac{24 \cancel{\text{hr}}}{1 \cancel{\text{día}}} \times \frac{365 \cancel{\text{días}}}{\cancel{\text{año}}} \times \frac{1^8 \text{ Å}}{1 \cancel{\text{cm}}} \times 4.3 \cancel{\text{años}} = 4.06 \times 10^{26} \text{ Å}$$

$$4.06 \times 10^{26} \text{ Å} \times \frac{1 \text{ molécula}}{2 \text{ Å}} = 2.03 \times 10^{26} \text{ moléculas}$$

$$2.03 \times 10^{26} \text{ moléculas} \times \frac{1 \text{ ml}}{3 \times 10^{23} \text{ moléculas}} = 6\,600 \text{ ml}$$

o sean

$$6.6 \text{ litros de } H_2O$$

Apéndice D

Exponentes y logaritmos

La ciencia maneja números muy grandes y muy pequeños. Números como 0.0000000667 y 5,980,000,000,000,000,000,000,000,000 son más una regla que una excepción. Por esto es importante idear una taquigrafía para escribir estos números, que nos ayude a seguir la pista a los ceros. Podemos lograr esto con el uso de expresiones exponenciales. Como un ejemplo, el símbolo x^n representa un número obtenido cuando x se multiplica por sí mismo n veces. La cantidad $x^{1/n}$ es un factor de x; y n es tantos factores como se multiplique por sí mismo para dar x. Por definición, x elevado a la potencia 0, es decir x^0, es la unidad para cualquier valor de x, excepto 0. Las reglas para multiplicar y dividir exponenciales se resumen a continuación. (Sólo se toman en cuenta los números reales.)

1. *Al multiplicar exponenciales que tienen la misma base, por ejemplo, valores iguales de* x, *se suman los exponentes,* $x^a \cdot x^b = x^{a+b}$; $yx^a \cdot zx^b = yzx^{a+b}$.
2. *Para dividir los exponenciales que tengan la misma base, restamos el exponente del divisor del exponente del dividendo. Por ejemplo,* $x^a/x^b = x^{a-b}$; *ó* $yx^a/zx^b = y/z \cdot x^{a-b}$.

De estas dos reglas y las definiciones, podemos derivar tres reglas más:

(a) *Cuando elevamos un exponencial a una potencia multiplicamos el exponente por la potencia, por ejemplo,* $(x^a)^n = x^{an}$, *ó* $(yx^a)^n = y^n x^{an}$.

(b) *Para obtener la raíz enésima de cualquier exponencial dividimos el exponente por* n, *por ejemplo,* $(x^a)^{1/n} = x^{a/n}$, *ó* $(yx^a)^{1/n} = y^{1/n}x^{a/n}$.

(c) *Una base elevada a un exponente negativo es lo mismo que 1/base elevada al exponente positivo. Podemos ver esto por la siguiente identidad.*

Apliquemos estas reglas a un problema típico como ejemplo.

Problema de ejemplo 1: ¿Cuál es el valor de las siguientes cantidades?

$$\frac{10^{-8} \times 10^{5} \times 10^{-2} \times (10^{7})^{1/2}}{10^{2} \times 10^{-7} \times (10^{5})^{1/2}}$$

Como primer paso, reduciremos algunas de las potencias. Esto da

$$\frac{10^{-8} \times 10^{5} \times 10^{-2} \times 10^{3.5}}{10^{2} \times 10^{-7} \times 10^{2.5}}$$

Ahora sumemos los exponentes en el numerador y en el denominador y tendremos

$$\frac{10^{-1.5}}{10^{-2.5}} = 10$$

LOGARITMOS ORDINARIOS

Las operaciones como la multiplicación, división, obtención de raíces y elevación a una potencia son mucho más simples con exponenciales que con números ordinarios. Por ejemplo, hagamos algunas de estas operaciones con los números $2\,613 = 10^{3.41714}$ y $2.738 = 10^{0.43743}$. El producto de estos números es $10.^{3.41714} \times 10^{0.43743} = 10^{3.85457}$.

Si, en lugar de esto, dividimos el primero entre el segundo, tendremos

$$10^{3.41714} \div 10^{0.43743} = 10^{2.97971}$$

Si tomamos la raíz cuadrada del primero y el cuadrado del segundo, tendremos

$$(10^{3.41714})^{1/2} = 10^{1.70857} \quad \text{y} \quad (10^{0.43743})^{2} = 10^{0.87486}$$

Desgraciadamente, aunque estos cálculos son simples, dan las respuestas en forma que no son útiles directamente. Ayuda, por tanto, tener una tabla que nos capacite para transformar números ordinarios en exponenciales y luego transformar las respuestas otra vez en números ordinarios. Esto es precisamente lo que hace una tabla de logaritmos. *"Cuando decimos log de un número, queremos decir el exponente a que debemos elevar el 10 para obtener ese número. Cuando hablamos del antilog de un número queremos decir la cantidad que corresponde al 10 levado a ese número."* En otras palabras, en las dos ecuaciones anteriores, 3.41714 es el logaritmo de 2 613 y 2 613 es el antilog de 3.41714.

Consideremos algunos ejemplos que ilustren el uso de logaritmos. Las tablas de logaritmos dan una lista de exponentes a los cuales se debe de elevar el 10 para dar los números entre y 10. Para obtener el log de cualquier número, incluyendo aquéllos más grandes que 10, debemos aplicar nuestros conocimientos de las propiedades de los exponenciales. Por ejemplo, hagamos una multiplicación ordinaria usando los logaritmos.

Problema de ejemplo 2: ¿Cuál es el producto de los siguientes números?

$$873.2 \times 0.0002123 \tag{1}$$

Primero, expresamos ambas cantidades como números del 1 al 10 multiplicados por el 10 elevado a una potencia entera, esto es,

$$873.2 = 8.732 \times 10^{2}$$
$$0.0002123 = 2.123 \times 10^{-4} \tag{2}$$

Podemos determinar el exponencial del 10 correspondiente a los números entre el 1 y 10 refiriéndonos a un cuarto lugar en la tabla de logaritmos Por ejemplo, busquemos el logaritmo del número 8.732. Primero miramos al margen izquierdo para localizar 87. En esta fila, el número bajo la columna marcada con 3, corresponde al log de 8.73, i.e., 0.9410, tomando el lugar del número a la derecha del punto decimal. Similarmente 0.9415 es el log de 8.74. Log 8.732 es un quinto de la diferencia entre 0.9410 y 0.9415; por tanto, log 8.732 = 0.9411. De tablas de cinco cifras podemos obtener el valor de 0.94111.

Así

$$8.732 = 10^{0.94111} \quad \text{y} \quad 2.123 = 10^{0.32695} \tag{3}$$

Esto, sin embargo, no es exactamente lo que queremos. Queremos

$$8.732 \times 10^{2} \quad \text{ó} \quad 10^{0.94111} \times 10^{2}$$

que es

$$10^{2.94111} \tag{4}$$

y

$$2.123 \times 10^{-4} \quad \text{ó} \quad 10^{0.32695} \times 10^{-4}$$

que es

$$10^{-3.67305} \tag{5}$$

Así $8.73.2 \times 0.0002123 = 10^{2.94111} \times 10^{-3.67305}$, que, aplicando las reglas de multiplicación a exponentes, da $10^{-0.73194}$. Para convertir esto al número entre 1 y 10 veces una potencia de 10, podemos escribir

$$10^{-0.73194} = 10^{0.26806} \times 10^{-1}$$

Ahora usamos nuestras tablas para regresar y obtener $10^{0.26806} = 1.8538$; por lo tanto, $873.2 \times 0.0002123 = 0.18538$.

Normalmente, al usar logaritmos no escribimos $8.732 = 10^{0.94111}$, sino que trabajamos directamente con los exponentes y escribimos log 8.732 = 0.94111. Resolvamos este problema otra vez y usemos la nueva anotación. El paso 3 y los pasos subsecuentes serán

log 8.732 = 0.94111
log 873.2 = 2.9411
log 2.123 = 0.32695
log 0.0002123 = 0.32695 − 4 = −3.67305
log (873.2 × 0.0002123) = log (873.2) + log (0.0002123) = −(0.73194)
− 0.73194 = 0.26806 − 1
$\log^{-1}$ (0.26806 − 1) = $1.8538 \times 10^{-1} = 0.18538$

Cuando se trabaja con logaritmos, generalmente llamamos al número de la derecha de la cifra decimal del logaritmo la "mantisa" y al número total a la izquierda del punto decimal, la "característica". La mayor parte de las dificultades para encontrar un logaritmo de un número están en tener la característica correcta. Como una regla de rutina de trabajo digamos que la característica (si es positiva) es el número de cifras que debemos mover el punto decimal a la izquierda para obtener un número entre 1 y 10. Si es negativo, el número de cifras que debemos mover el punto decimal a la derecha para obtener un número entre 1 y 10. Por ejemplo, si tenemos 7,000,000 debemos mover el punto decimal 6 cifras para tener un número del 1 al 10. En este caso, por lo tanto, la característica deberá ser 6. Por otra parte, si tenemos un número como 0.007, debemos mover el punto decimal a la derecha cuatro cifras para tener un número entre 1 y 10. Esto significa que la característica para este último es -4. Por convención, en el último caso, escribiríamos 6 (mantisa) -10, lo cual, por supuesto, es lo mismo que escribir (mantisa) $+ (-4)$.

Podemos resumir las operaciones útiles que pueden presentarse con logaritmos por

$$\text{(a)}\quad \log (a \times b \times c) = \log a + \log b + \log c$$

$$\text{(b)}\quad \log \left(\frac{a \times b}{c \times d}\right) = \log a + \log b - \log c - \log d$$

$$\text{(c)}\quad \log (a^n) = n \log a$$

LOGARITMOS NATURALES

Para fines de cálculos, los logaritmos ordinarios (de base 10) son más útiles, pero el cálculo nos conduce a otros logaritmos de base $2.71828 \equiv e$. Indicaremos el logaritmo natural, es decir, el basado en e, con el símbolo "ln" y reservamos el símbolo "log" para los logaritmos de base 10. *El* ln *de un número es la potencia a la cual se necesita elevar* e *para obtener ese número.* De acuerdo con esto, el ln se sujeta a las mismas reglas de manipulación (a, b, c) que rigen al log.

Aun cuando las fórmulas directas utilizan ln en diversos cálculos, con frecuencia es útil realizar estos cálculos por medio de log. Las ecuaciones siguientes resumen las propiedades y las interrelaciones del ln y del log. Considere una cantidad X que puede escribirse como $X \equiv 10^y$ o $X = e^Z$. Luego, por definición, $\log X \equiv Y$ y $\ln X \equiv Z$. La combinación de éstas nos proporciona

$$\log X = \log e^Z = Z \log e = .434Z; \text{ pero } \ln X = Z$$

Por lo tanto,

$$\log X = .434Z = .434 \ln X$$

o

$$\ln X = \frac{\log x}{.434} = 2.303 \log X$$

LOGARITMOS

Números naturales	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Partes proporcionales								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7

LOGARITMOS

Números naturales	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Partes proporcionales								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9026	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

Apéndice E

Nomenclatura inorgánica

COMPUESTOS BINARIOS

Los compuestos binarios tienen átomos de sólo dos tipos. A éstos se les nombra citando primero el nombre del elemento más electronegativo con la terminación *uro*, y después el nombre del metal:

NaCl	Cloruro de sodio
$BaCl_2$	Cloruro de bario
Al_2O_3	Oxido de aluminio

Cuando se forman dos o más compuestos binarios entre dos elementos, es necesario añadir una especificación. Esto se puede hacer: *(a)* especificando el estado de oxidación del elemento más electropositivo; o *(b)* usando los prefijos mono- di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-. Generalmente en los compuestos salinos se usa el sistema *(a)*. El número de oxidación de los cloruros de cobre se pueden especificar con números romanos, v.gr.,

CuCl	Cloruro de cobre (I)
$CuCl_2$	Cloruro de cobre (II)

o añadiendo el sufijo -oso al metal en el estado de oxidación más bajo y el sufijo -ico al metal en el estado de oxidación más alto, v.gr.,

CuCl	Cloruro cuproso
$CuCl_2$	Cloruro cúprico

Para complejos que no se asemejan a la sal, por lo general, se usan los prefijos griegos, por ejemplo:

PCl_3	Tricloruro de fósforo
PCl_5	Pentacloruro de fósforo
N_2O_4	Tetróxido de dinitrógeno

OXIACIDOS

Los oxiácidos de los no metales se nombran por lo general añadiendo el sufijo ico al no metal de estado de oxidación más alto y el sufijo oso al no metal con estado de oxidación más bajo, v. gr.,

HNO_3	Acido nítrico
HNO_2	Acido nitroso

Si existen más de dos estados de oxidación, se pueden usar los prefijos hipo- y per-, v.gr.,

$HClO$	Acido hipocloroso
$HClO_2$	Acido cloroso
$HClO_3$	Acido clórico
$HClO_4$	Acido perclórico

En la nomenclatura de los oxiácidos son comunes variaciones sin sistematizar.

SALES DE OXIACIDOS

Al nombrar a las sales de los ácidos polipróticos, se prefiere usar los prefijos griegos, por ejemplo:

KH_2AsO_4	Arseniato dihidrógeno de potasio
Na_3PO_4	Fosfato trisódico

Para las sales de los ácidos-ico se usa el sufijo -ato; para las sales de los ácido-oso se usa el sufijo -ito.

IONES COMPLEJOS

Si el ion complejo es un catión, se da su nombre después del anión, y se especifica el estado de oxidación del metal. Para especificar el número de ligandos se usan los prefijos griegos, nombrando los ligandos primero. Con frecuencia los ligandos, una vez coordinados, reciben nombres especiales, v.gr.,

NH_3	Amina
SO_4^{-2}	Sulfato
Cl^-	Cloro
CN^-	Ciano
H_2O	Acuo

Así, llamamos al compuesto

$Co(NH_3)_6Cl_3$ Cloruro de hexaminocobalto (III)

Si el complejo contiene tanto ligandos negativos como neutros, los negativos se especifican primero, v.gr.,

$Cr(Cl)_2(NH_3)_4NO_3$ Nitrato de diclorotetraminocromo (III)

Para iones complejos neutros se usa un procedimiento similar, por ejemplo:

$Co(Cl)_3(NH_3)_3$ Triclorotriaminocobalto (III)

Para complejos cargados negativamente se especifican primero los ligandos y luego el metal con el sufijo -ato y su número romano y, al último, el catión. Por ejemplo:

Cs_2CuCl_4	Tetraclorocuprato (II) de cesio
$K_3Fe(CN)_6$	Hexacianoferrato (III) de potasio

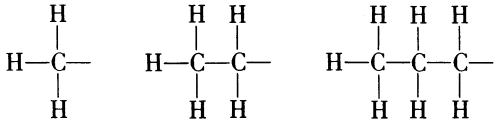
Apéndice F

Nomenclatura orgánica

PARAFINAS

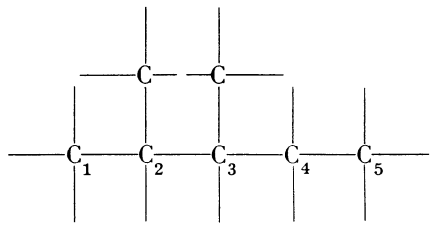
En vista de la gran variedad de hidrocarburos parafínicos, fue necesario desarrollar un método sistemático de nomenclatura. Este fue iniciado en 1895 por un comité internacional que se reunió en Ginebra.

Todos los hidrocarburos contienen una cadena "lineal" de átomos de carbono tetravalente. Los átomos en esta cadena están unidos a átomos de hidrógeno o fragmentos de hidrocarburos de los tipos

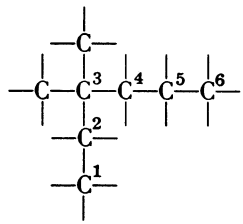


Estos fragmentos se nombran mediante la sustitución del sufijo *ano* por *il* en el hidrocarburo fundamental. Así, los fragmentos antes mencionados son llamados *metil*, *etil* y *propil*, respectivamente. Se necesitan tres pasos para asignar un nombre a un compuesto:

1. *Escoger la cadena continua de átomos de carbono más larga.* Este paso no siempre es fácil. En el compuesto



(en donde no hemos indicado los átomos de hidrógeno), la cadena más larga contiene cinco átomos de carbono, pero en el compuesto



la cadena más larga contiene seis átomos de carbono.

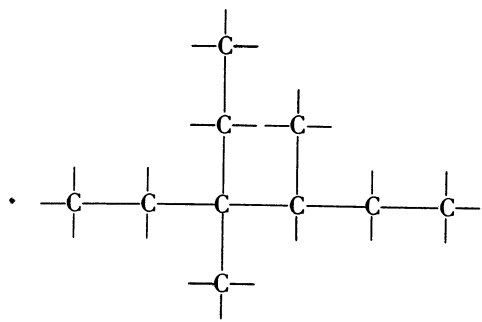
2. *Numerar los átomos de carbono en la cadena más larga.* Esta numeración deberá realizarse en tal forma que los átomos de carbono unidos a grupos diferentes del H tengan los números más bajos posibles. Así, en los dos ejemplos antes citados, la numeración es como se indicó.

Si se hubiera empezado la numeración en el otro extremo de la cadena, el número asignado a los átomos de carbono que llevan grupos insertados no sería el más pequeño posible.

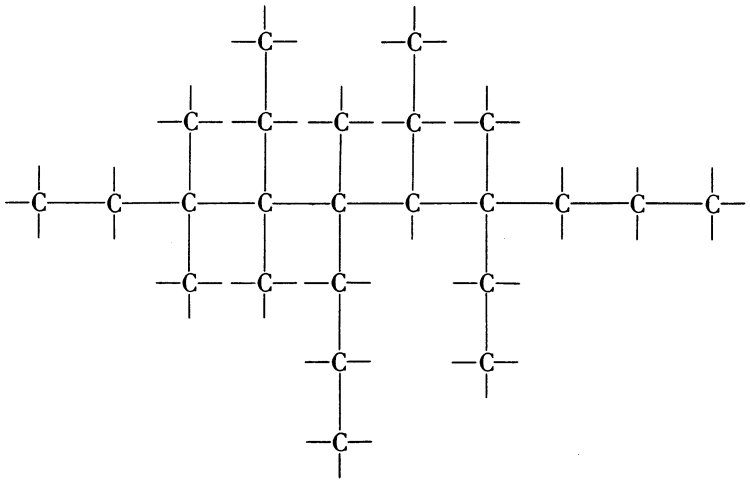
3. *Indíquense los grupos insertados en la cadena y especifíquese su posición mediante un número.* En el primer ejemplo, hay dos grupos metilo localizados en 2 y 3; en el segundo ejemplo, hay dos grupos metilo localizados en la posición 3.

El nombre principal proviene de la cadena más larga; éste se escribe al final. Antes de esto, damos los números y tipos de grupos insertados en la cadena. Así, el primer ejemplo que se trató es llamado 2,3-dimetilpentano, y el segundo es llamado 3,3-dimetilhexano.

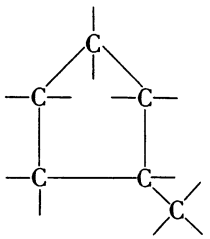
Consideremos otros dos ejemplos de esta nomenclatura. El compuesto



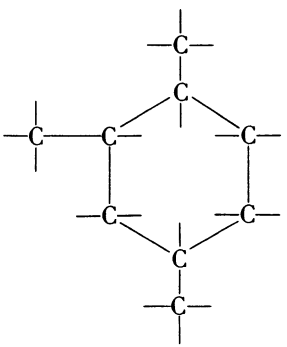
es llamado 3,4-dimetil-3-etilhexano, en lugar de 3-etil-3,4-dimetilhexano, porque es costumbre que, cuando está presente más de un tipo de grupos, se nombre primero al menos complicado. El compuesto que se indica a continuación es llamado, 3,3,4,5,7-pentametil-4,6,7-trietil-5-propildecano.



Las cicloparafinas se nombran por un procedimiento semejante. Si no hay grupos insertados en el anillo, se antepone el prefijo ciclo al nombre de la parafina correspondiente. Así, los hidrocarburos cíclicos C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10} y C_6H_{12} son llamados ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano, respectivamente. Los compuestos que llevan insertado un grupo tienen como prefijo el nombre del grupo; por ejemplo,

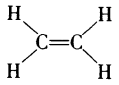
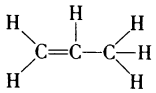
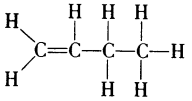
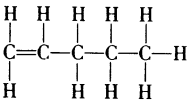
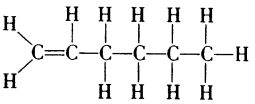


es llamado metilciclopentano. Si está insertado más de un grupo, el anillo se numera a partir de uno de los grupos y se nombra en forma semejante a la usada para las parafinas. Así



es llamado 1,2,4-trimetilciclohexano

TABLA 1. Mono-olefinas

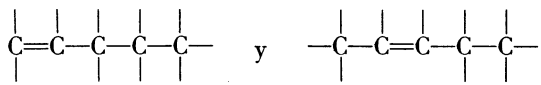
Nombre	Núm. de átomos C	Fórmula	Isómeros [a]
Eteno-1 (etileno)	2		1
Propeno-1 (propileno)	3		1
Buteno-1 (butileno)	4		3
Penteno-1	5		5
Hexeno-1	6		13
Deceno-1	10	$C_{10}H_{20}$	377

[a] Esta lista no incluye los isómeros *cis* y *trans*.

MONO-OLEFINAS

Los nombres y fórmulas de algunos de los miembros de la serie homóloga de las mono-olefinas, C_nH_{2n}, se muestran en la tabla 1. De acuerdo con el sistema de Ginebra, los nombres de estas mono-olefinas tienen la misma raíz que las parafinas correspondientes con el sufijo *eno* en lugar de *ano*.

El número de isómeros que se predicen para un determinado miembro de esta serie es mayor que el del miembro correspondiente de la serie parafínica; los isómeros se encuentran como resultado, no sólo de las arborescencias, sino también de la posición del doble enlace. Así, hay dos isómeros de cadena lineal del penteno:

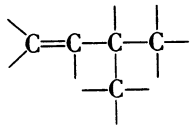


Para identificar la posición del doble enlace se añade un número al nombre. Así, estos isómeros se llaman penteno-1 y penteno-2.† Los isómeros *cis* y *trans* se encuentran en el penteno-2.

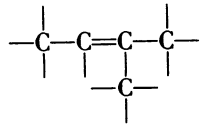
† Que también puede llamarse 1-penteno y 2-penteno.

A continuación se ponen los esqueletos de carbono de los otros isómeros del C_5H_{10} (sin tomar en cuenta a los isómeros *cis* y *trans)* y sus nombres:

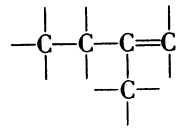
3-metilbuteno-1



2-metilbuteno-2

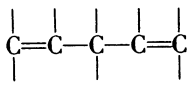


2-metilbuteno-1

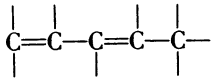


DIOLEFINAS

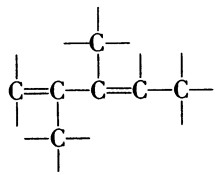
Todas las diolefinas tienen la misma raíz que la parafina correspondiente con el sufijo *dieno* seguido por dos números, para indicar las posiciones de los enlaces dobles. A continuación se indican los nombres y fórmulas del esqueleto de varias diolefinas



pentadieno-1,4



pentadieno-1,3



2,3-dimetilpentadieno-1,3

ALQUINOS

La nomenclatura para los compuestos con un triple enlace es semejante a la de las olefinas. Todos estos compuestos tienen el sufijo *ino* en lugar de *eno*. A continuación indicamos estructuras y nombres de los primeros cuatro miembros de esta serie

$H-C\equiv C-H$	etino
$H-C\equiv C-CH_3$	propino
$H-C\equiv C-CH_2-CH_3$	butino-1
$H-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$	pentino-1

Apéndice G

Potenciales de oxidación y reducción

Datos tomados de *Potenciales de Oxidación* (segunda edición) por Wendell M. Latimer, publicado por Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1952, con permiso del editor.

		$\mathcal{E}^\circ$ (volts)
$Li(s)$	$= Li^+ + e^-$	+3.05
$K(s)$	$= K^+ + e^-$	2.93
$Rb(s)$	$= Rb^+ + e^-$	2.93
$Cs(s)$	$= Cs^+ + e^-$	2.92
$Ra(s)$	$= Ra^{+2} + 2e^-$	2.92
$Ba(s)$	$= Ba^{+2} + 2e^-$	2.90
$Sr(s)$	$= Sr^{+2} + 2e^-$	2.89
$Ca(s)$	$= Ca^{+2} + 2e^-$	2.87
$Na(s)$	$= Na^+ + e^-$	2.71
$Mg(s)$	$= Mg^{+2} + 2e^-$	2.37
H^-	$= \frac{1}{2}H_2 + e^-$	2.25
$Al(s) + 6F^-$	$= AlF_6^{-3} + 3e^-$	2.07
$Be(s)$	$= Be^{+2} + 2e^-$	1.85
$U(s)$	$= U^{+3} + 3e^-$	1.80
$Hf(s)$	$= Hf^{+4} + 4e^-$	1.70
$Al(s)$	$= Al^{+3} + 3e^-$	1.66
$Ti(s)$	$= Ti^{+3} + 3e^-$	1.63
$Zr(s)$	$= Zr^{+4} + 4e^-$	1.53
$Si(s) + 6F^-$	$= SiF_6^{-2} + 4e^-$	1.2
$Ti(s) + 6F^-$	$= TiF_6^{-2} + 4e^-$	1.19
$Mn(s)$	$= Mn^{+2} + 2e^-$	1.18

		$\mathcal{E}°$ (volts)
$V(s)$	$= V^{+2} + 2e^-$	ca. 1.2
$Nb(s)$	$= Nb^{+3} + 3e^-$	ca. 1.1
$Zn(s)$	$= Zn^{+2} + 2e^-$	0.76
$Cr(s)$	$= Cr^{+3} + 3e^-$	0.74
U^{+3}	$= U^{+4} + e^-$	0.61
$Tl + Cl^-$	$= TlCl + e^-$	0.56
$H_3PO_2 + H_2O$	$= H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^-$	0.50
$Fe(s)$	$= Fe^{+2} + 2e^-$	0.44
Cr^{+2}	$= Cr^{+3} + e^-$	0.41
$Cd(s)$	$= Cd^{+2} + 2e^-$	0.40
Ti^{+2}	$= Ti^{+3} + e^-$	0.4
$Pb + SO_4^{-2}$	$= PbSO_4 + 2e^-$	0.356
$In(s)$	$= In^{+3} + 3e^-$	0.342
$Tl(s)$	$= Tl^+ + e^-$	0.336
$Co(s)$	$= Co^{+2} + 2e^-$	0.277
$H_2O + H_3PO_3$	$= H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^-$	0.276
V^{+2}	$= V^{+3} + e^-$	0.255
$Sn + 6F^-$	$= SnF_6^{-2} + 4e^-$	0.25
$Ni(s)$	$= Ni^{+2} + 2e^-$	0.250
$Cu + I^-$	$= CuI + e^-$	0.185
$Ag + I^-$	$= AgI + e^-$	0.151
$Sn(s)$	$= Sn^{+2} + 2e^-$	0.136
$Pb(s)$	$= Pb^{+2} + 2e^-$	0.126
$Hg + 4I^-$	$= HgI_4^{-2} + 2e^-$	+0.04
H_2 (g, 1 atm)	$= 2H^+ + 2e^-$	0.00
$Ag + Br^-$	$= AgBr + e^-$	−0.095
H_2S (g, 1 atm)	$= S + 2H^+ + 2e^-$	−0.141
Np^{+3}	$= Np^{+4} + e^-$	−0.147
Sn^{+2}	$= Sn^{+4} + 2e^-$	−0.15
Cu^+	$= Cu^{+2} + e^-$	−0.153
$Ag + Cl^-$	$= AgCl + e^-$	−0.222
$Cu(s)$	$= Cu^{+2} + 2e^-$	−0.337
$Cu(s)$	$= Cu^+ + e^-$	−0.521
$2I^-$	$= I_2 + 2e^-$	−0.536
$3I^-$	$= I_3^- + 2e^-$	−0.54
$2H_2O + HAsO_2$	$= H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	−0.56
MnO_4^{-2}	$= MnO_4^- + e^-$	−0.56
H_2O_2	$= O_2 + 2H^+ + 2e^-$	−0.68
Fe^{+2}	$= Fe^{+3} + e^-$	−0.77
$2Hg$ (l)	$= Hg_2^{+2} + 2e^-$	−0.79
$Ag(s)$	$= Ag^+ + e^-$	−0.80
$Rh(s)$	$= Rh^{+3} + 3e^-$	ca. −0.8
Hg_2^{+2}	$= 2Hg^{+2} + 2e^-$	−0.92
$NO + 2H_2O$	$= NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	−0.96
$Pd(s)$	$= Pd^{+2} + 2e^-$	−0.99
$Au(s) + 4Cl^-$	$= AuCl_4^- + 3e^-$	−1.00
$2H_2O$	$= O_2 + 4H^+ + 4e^-$	−1.23

		$\mathcal{E}°$ (volts)
$Mn^{+2} + 2H_2O$	$= MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	−1.23
$7H_2O + 2Cr^{+3}$	$= Cr_2O_7^{-2} + 14H^+ + 6e^-$	−1.33
$2Cl^-$	$= Cl_2 + 2e^-$	−1.36
$Au(s)$	$= Au^{+3} + 3e^-$	−1.50
Mn^{+2}	$= Mn^{+3} + e^-$	−1.51
$4H_2O + Mn^{+2}$	$= MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	−1.52
Ce^{+3}	$= Ce^{+4} + e^-$	−1.61
$2H_2O$	$= H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	−1.77
Co^{+2}	$= Co^{+3} + e^-$	−1.84
$H_2O + O_2$	$= O_3 + 2H^+ + 2e^-$	−2.07
$2F^-$	$= F_2 + 2e^-$	−2.87
$2HF(aq.)$	$= F_2 + 2H^+ + 2e^-$	−3.06

Para valores adicionales de $\mathcal{E}°$ para iones oxihalogenuros ver pág. 501.

Apéndice H

Datos termodinámicos

(Datos de la circular 500, Oficina Nacional de Normas de Estados Unidos para los compuestos a 25° C.)

	$\Delta Hf°$ (kcal/mol)	$\Delta Gf°$ (kcal/mol)		$\Delta Hf°$ (kcal/mol)	$\Delta Gf°$ (kcal/mol)
$O_3(g)$	+ 34.0	+ 39.06	$(NH_4)_2SO_4(c)$	−281.86	−215.19
$H_2O(l)$	− 68.32	− 56.69	$PH_3(g)$	+ 2.21	+ 4.36
$H_2O_2(l)$	− 44.84	—	$PCl_3(g)$	− 73.22	− 68.42
$HF(g)$	− 64.2	− 64.7	$PCl_5(g)$	− 95.35	− 77.59
$ClO_2(g)$	+ 24.7	+ 29.5	$POCl_3(g)$	−141.5	−130.3
$Cl_2O(g)$	+ 18.20	+ 22.40	$PBr_3(g)$	− 35.9	− 41.2
$HCl(g)$	− 22.063	− 22.769	$PN(g)$	− 20.2	− 25.3
$HBr(g)$	− 8.66	− 12.72	$CO(g)$	− 26.4157	− 32.8079
$HI(g)$	+ 6.20	+ 0.31	$CO_2(g)$	− 94.0518	− 94.2598
$SO_2(g)$	− 70.96	− 71.79	$CH_4(g)$	− 17.889	− 12.140
$SO_3(g)$	− 94.45	− 88.52	$CH_3OH(g)$	− 48.08	− 38.69
$H_2S(g)$	− 4.815	− 7.892	$CH_3OH(l)$	− 57.02	− 39.73
$SF_6(g)$	−262	−237	$CCl_4(g)$	− 25.5	− 15.3
$H_2Se(g)$	+ 20.5	+ 17.0	$CCl_4(l)$	− 33.3	− 16.4
$SeF_6(g)$	−246	−222	$CHCl_3(g)$	− 24	− 16
$H_2Te(g)$	+ 36.9	+ 33.1	$CHCl_3(l)$	− 31.5	− 17.1
$TeF_6(g)$	−315	−292	$CS_2(g)$	+ 27.55	+ 15.55
$NO(g)$	+ 21.6	+ 20.719	$CS_2(l)$	+ 21.0	+ 15.2
$NO_2(g)$	+ 8.091	+ 12.390	$HCN(g)$	+ 31.2	+ 28.7
$N_2O(g)$	+ 19.49	+ 24.76	$HCN(l)$	+ 25.2	+ 29.0
$N_2O_4(g)$	+ 2.309	+ 23.491	$C_2H_6(g)$	− 20.236	− 7.860
$NH_3(g)$	− 11.04	− 3.976	$C_2H_5OH(g)$	− 56.24	− 40.30
$NH_4Cl(c)$	− 75.38	− 48.73	$C_2H_5OH(l)$	− 66.356	− 41.77
$NOCl(g)$	+ 12.57	+ 15.86	$SiF_4(g)$	−370	−360
$NOBr(g)$	+ 19.56	+ 19.70	$SiCl_4(g)$	−145.7	−136.9

Apéndice I

Presión del vapor de agua a diferentes temperaturas

Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)	Presión (mm Hg)	Temperatura (°C)
0.00001 (hielo)	−100	44.6	36.0
0.0004 (hielo)	−80	55.3	40.0
0.008 (hielo)	−60	68.3	44.0
0.097 (hielo)	−40	83.7	48.0
0.776 (hielo)	−20	102.1	52.0
1.24 (hielo)	−15	123.8	56.0
1.95 (hielo)	−10	149.2	60.0
3.01 (hielo)	−5	179.2	64.0
4.58 (hielo)	0.0	214.2	68.0
6.1	4.0	254.5	72.0
8.0	8.0	301.2	76.0
10.5	12.0	355.0	80.0
13.6	16.0	416.7	84.0
17.5	20.0	487.0	88.0
22.4	24.0	567.0	92.0
28.3	28.0	657.5	96.0
35.7	32.0	760.0	100.0
		1520.0	120.6

Referencias bibliográficas

1. *JANAF Interim Thermochemical Tables*, recopiladas por Daniel R. Stull *et al.*, The Dow Chemical Company, Midland, Mich., 1964.
2. *Circular of the National Bureau of Standars* Núm. 500, por F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, Samuel Levine e Irving Jaffe, Washington, D. C., febrero 1, 1952.
3. *Oxidation Potentials*, 2ª ed., por W. M. Latimer, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, Nueva Jersey, 1952.
4. "Values of the Fundamental Constants of Physics", por J. A. Bearden, J. S. Thomsen y W. C. Sauder, *Bulletin of the American Physical Society*, **6**, 297 (1961).

** 5. *Elementary Theory of Nuclear Shell Structure*, por María Goeppert Mayer y J. Hans D. Jensen, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1955.

6. *Constitution of Binary Alloys*, 2ª ed., por Max Hansen con la ayuda de Kurt Anderko, McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York, 1958.

** 7. *The Nature of the Chemical Bond*, 3ª ed., por Linus Pauling, Cornell University Press, Ithaca, Nueva York, 1960.

8. *Inorganic Chemistry*, por Therald Moeller, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1952.

* 9. *An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand Field Theory*, por Leslie E. Orgel, Methuen and Co., Ltd., Londres, 1960.

10. *Steric Effects in Organic Chemistry*, editado por Melvin S. Newman, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1956.
11. *Resonance in Organic Chemistry*, por G. W. Wheland, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1955.
12. *Physical Chemistry*, 2ª ed., por Farrington Daniels y Robert A. Alberty, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1951.
13. *Chemical Thermodynomics*, por Frederick D. Rossini, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1950.
14. *Thermodynamics*, por H. B. Callen, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1960.
15. *Structural Inorganic Chemistry*, 3ª ed., por A. F. Wells, Oxford University Press, Londres, 1962.

* 16. *Inorganic Reactions and Structure*, por Edwin S. Gould, Henry Holt and Co., Nueva York, 1955.

17. *Treatise on Inorganic Chemistry*, por H. Remy, traducido al inglés por J. S. Anderson y editado por J. Kleinberg, Elsevier Publishing Co., Nueva York, 1956.

* 18. *Reference Book of Inorganic Chemistry*, por Wendell M. Latimer y Joel H. Hildebrand, The Macmillan Co., Nueva York, 1940.

** 19. Systematic Inorganic Chemistry, por Don M. Yost y Horace Russell Jr., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, Nueva Jersey, 1944.

20. *Mechanism of Inorganic Reactions*, por F. Basolo y R. G. Pearson, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1958.

** 21. *Advanced Inorganic Chemistry*, por F. Albert Cotton y G. Wilkinson, Interscience Division, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1962.

** 22. *Treatise on Thermodynamics*, por Max Planck, Longmans, Green and Co., Ltd, Londres, 1927.

** 23. *The Nature of Thermodynamics*, por P. W. Bridgman, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1941.

* 24. *Elementary Chemical Thermodynamics*, por Bruce H. Mahan, W. A. Benjamin, Inc., Nueva York, 1963.

* 25. *Chemical Thermodynamics*, por Leonard K. Nash, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1962.
* 26. *How Chemical Reactions Occur*, por Edward L. King, W. A. Benjamin, Inc., Nueva York, 1964.

Las referencias marcadas con un asterisco deben ser totalmente comprensibles para el estudiante. El estudiante interesado puede leerlos totalmente con mucho provecho.

Las referencias que se marcan con dos asteriscos deben ser consideradas, en su mayor parte, después de leer las que se marcan con un asterisco.

Las que no tienen asteriscos se dan como referencias generales útiles para el estudiante en el nivel de este curso.

Indice alfabético

Abelson, 763
Abscisa, 784
Aceleración, 773-774
Acelerador lineal, 760
Acetaldehído, 729, 730
Acetileno, estructura del, 114
Acero, 657, 689
Acero inoxidable, 689
Acetona, 731
Acidos, 409, 416, 631
  conjugado, 632
  débil, 416 y ss.
  de Brönsted, 631
  de Lewis, 634
  estructura de, 409-411
  fuerte, 416
  fuerza del, 409 y ss.
Acido acético, química del, 731
  disociación del, 416
  propiedades del, 731
Acido anhídrido, 412 y ss.
Acido antimónico, 612
Acido antimonioso, 612
Acido base, estequiometría de, 412 y ss.
Acido carbónico, 725
Acidos carboxílicos, 731-732
  ceto, 731
  dibásicos, 731
  dibásicos insaturados, 732
  estructura de, 136
  hidróxidos de, 731-732
  preparación de, 731-732
  propiedades del, 731-732
  reacciones de, 731-732
  resonancia en, 160-161
Acido cianhídrico, 135
  ionización del, 416
Acido clórico, 595
Acido de Caro *(ver* ácido peroxisulfúrico)
Acidos de Lewis, 634
Acido desoxirribosa nucléico *(ver* ADN)
Acido fluorhídrico, 540, 544, 624 y ss.
Acidos fosfínicos, 618
Acido fosfórico, 611
  estructura del, 611
Acido fosforoso, 611
  estructura del, 226
Acido hidrazoico, 613
Acido hipocloroso, 595
Acido hipofosforoso, 608, 611-612
Acido hiponitroso, 611
  estructura del, 611
  preparación del, 611
  reacciones del, 611
Acido nítrico, 610
  descomposición del, 610
  pasividad del, 610
  reacciones del, 610
Acido nitroso, 611
Acido perclórico, 595
Acido peroxidisulfúrico, 602
  estructura de, 602
  preparación de, 602
  reacciones de, 602
Acido peroxisulfúrico, 603
  estructura del, 603
  preparación de, 603
  reacciones de, 603
Acidos débiles, 412 y ss., 420-421
Acidos polipróticos, 441 y ss.
Acido selénico, 602, 604
Acido selenioso, 602, 604
Acido sulfúrico, condensación de, 602
  diestructura de, 603
  preparación del, 602
  reacciones del, 602 y ss.
Acido sulfúrico, oxidación con, de carbono, 603
  de azufre, 603-604
  de celulosa, 494
  de cobre, 603
Acido telúrico, 600, 603
Acido teluroso, 602, 604
Actínidos, 641, 647, 650
Actinio, 647, 650
Actinones, 75
Adenina, 738-739
ADN, 738
  estructura de, 739, 741
  relación con la herencia, 738
Agua, 403 y ss.
  como disolvente, 627, 629
  de hidratación, 699
  disociación del, 404-405
  dura, 553
  estructura del, 403 y ss.
  evaporación del, 365
  gas de, 646
  pesada, 557
  tabla de presión de vapor del, 825
Agua de cal, 553
Agua dura, 553

Agua pesada, 648
Agua regia, 600
Aire, composición del, 298
Ajuste de ecuaciones, 85 y ss., 489-501
Alamogordo, 758
Alberty, R. A., 827
Alcanos, 139-142, 147-151
Alcoholes, 23, 723
  aromáticos, 725
  preparación de, 723
  propiedades de, 723
  reacciones de, 725 y ss.
Alcohol etílico, 23
Alcohol metílico, 136
Alcohol de vino, 23
Aldehídos, 728-731
  preparación de, 728
  propiedades de, 729
  reacciones de, 728-730
Aleaciones, 677-690
Aleaciones compuestas, 686
Alfa amino ácidos, 734-736
Alotropía, 607-608, 623-627
  de azufre, 623-627
  de fósforo, 623-624
  de oxígeno, 624
Alquenos, 143, 154
Alquinos, 143, 154
Alumbre, 699
Aluminio, 554-559
  acuosos, iones de, 698
  amida, 630
  compuestos de, 556, 557, 558
  electronegatividad, 554
  hidratos de, 699
  localización de, 556
  preparación de, 556-557
  radio iónico de, 554
  termodinámica de, 559
Amalgamas, 566
Americio, 763
  estados de oxidación, 733
Amidas, 628, 630
Aminas, 732-734
  preparación de, 733
  primarias, 733
  propiedades de, 733
  reacciones de, 732
  secundarias, 733
  terciarias, 733
Aminoácidos, 614, 734
Amoniaco, 612-613
  como análogo del agua, 629-630
  como disolvente, 627
  complejos de, 700-701
  equilibrio de, 387
  propiedades de, 628
Amoniaco metálico, 612-613
Amonólisis, 629 y ss.
Amortiguadores, 428
Amperio, 25
Amperímetro, 459
Analecita, 231
Análisis cualitativo, separación en grupos, 452
  teorías del, 452-454
Anestésicos, 743
Anderson, J. S., 827
Androsterona, 743
Anfoterismo, 447-450
Anhídridos, 412-413
  básicos, 412-413
Anión, 99
Anodo, 458
Anortita, 231
Antibióticos, 743
Antilog, 744
Antimonio, formas alotrópicas del, 624
  halogenuros de, 617
  hidruros de, 613
  oxicationes de, 607
  preparación de, 608
  propiedades de, 608
  química de disoluciones de, 607
  tioaniones de, 618
Antineutrino, 751
Antipartículas, 751
ARN, 738-740
Arsénico, ácido de, 612
  formas alotrópicas, 624
  halogenuros de, 617
  hidruros de, 613
  óxidos de, 612
  preparación de, 608
  propiedades de, 584
  química de las disoluciones de, 607 y ss.
  tioaniones de, 618
Arsina, 547
Asbesto, 230, 549
Atmósfera,
  composición de la, 298
  unidad de presión, 775, 800
Atomo, arquitectura del, 17
  afinidad electrónica, 80-81
  energía de ionización, 77 y ss.
  modelo del, 20
  naturaleza del, 17-19
  núcleo del, 19, 750 y ss.
  radio del, 77 y ss.
Atomo gramo, 90-92
Atracciones interiónicas, 294-296
Autooxidación-reducción, 496-498
  de clorato de potasio, 496
  de ión hipoclórico, 497
  de peróxido de hidrógeno, 497
Avogadro, 171, 178
  número de, 172
  principio de, 171

Azúcares, 727-729
estereoisómeros de, 727
Azufre, 623 y ss.
complejos de, 602-605
compuestos halogenados de, 605-607
diagramo de fases del, 625
disolución química de, 600 y ss.
estructura del líquido, 627
estructura del sólido, 626
estructura del vapor, 626
formas alotrópicas de, 623
hidruros de, 604-605
óxidos de, 226, 601
propiedades de, 584
propiedades magnéticas de, 627-628
sales de selenio, 607
sales de telurio de, 607
Azufre monoclínico, 624
Azufre plástico, 626
Azufre rómbico, 604

Badelita, 651
Bario, 549-553
compuestos de, 550
localización de, 550
propiedades de, 549-553
termodinámica del, 521 y ss.
Bariones, 757
Barita, 550
Base, 408, 418, 631 y ss.
conjugada, 632
débil, 632-633
de Brönsted, 631
de Lewis, 633
estructura de, 408 y ss.
fuerte, 409, 420-421
Bases de Lewis, 634
Basolo, F., 828
Batería, 465
Batería de plomo, 465
Bauxita, 556
Bearden, J. A., 827
Becquerel, 31
Benceno, densidad electrónica del, 673
estructura del, 117
hidrogenación del, 463
propiedades pseudo metálicas, 672
Bencil penicilina, 743
Berquelio, 763
Berilo, 549
Berilio, 28, 30, 548-553
compuestos del, 550 y ss.
hidratos del, 699
localización del, 549
preparación, 549
propiedades del, 549-553
termodinámica de, 551 y ss.
Berilio dimetilo, 693

Bismuto, formas alotrópicas del, 624
disolución química de, 607
halogenuros de, 617
hidruros de, 613
oxicotiones de, 607
óxidos de, 612
preparación de, 608
propiedades de, 584
Bismuto-cadmio, diagrama de punto de fusión del, 680 682
Bismuto-estaño, diagrama de punto de fusión del, 687
Bohr, N., 55, 750
teoría del átomo, 55-58
Bohr-Sommerfeld, teoría de, 55-60
Bomba atómica, 759, 766
Bomba de hidrógeno, 766
Borano, 659 y ss.
Bórax, 555
Boro, 29, 30, 554-559
compuestos de, 554 y ss.
electronegatividad, 554
estructura electrónica, 554-555
localización, 555
preparación, 555-556
radios iónicos, 554
termodinámica, 559
Brickwedde, F. G., 760
Bridgman, P. W., 827
Bromatos, 597
Bromo *(ver* también halógenos)
compuestos del, con otros halógenos, 598-599
preparación del, 593
Bronce, 689
Brönsted, 631 y ss.
ácidos y base de, 631 y ss.
Butadieno, 153-154

Cadmio, 561-581
compuestos de, 566, 569, 573
localización del, 566
propiedades del, 562-563
termodinámica del, 577 y ss.
Cadmio-bismuto, diagrama de punto de fusión de, 680, 682
Cafeína, 743
Caja negra, 302
modificada, 304
Cal, apagada, 553
viva, 553
Calcio, 549-553
compuestos de, 550
localización del, 550
propiedades del, 549
termodinámica del, 551
Cálculos, 786-792
aplicaciones de, 792-797

Californio, 641, 649, 763
Callen, H. B., 827
Calomel, 573
Calentamiento, a presión constante, 315-316
  a volumen constante, 312-314
Calor, 303, 779-780
  canal de, 303
  copacidad, 192-193, 231
  conversión en trabajo, 345
  de combustión, 332-333
  de fusión, 269
  de hidrogenación, 157
  de reacción, 377
  de solución, 257-258
  de vaporización, 252
  equivalente mecánica de, 308-310, 782
  flujo, 303
  reserva, 303
  reversible, 303, 313-314, 316
  y entropia, 348-350
Calorímetro, 323-325
Calórico, 782
Cámara de burbuja, 761
Cámara de niebla, 761
Cambio, 302
  adiabático, 305
  de dirección, 305
  de estado, 302
  espontáneo, 358
  termodinámica, 302
Cambio irreversible, 354-356, 357-363
Canal, de calor, 303
  trabajo, 304-305
Cannizaro, 178
Cara del cristal, 668-669
Carbohidratos, 727-729
Carbono, 29, 133, 719 y ss.
  cristalino, 29
  ligadura del, 133 y ss., 719-721
Carbono, 29
  fechado con, 764
Carga, conservación de, 779
  del electrón, 24-25
  del núcleo, 26
  del protón, 24-25
  eléctrica, 24-25
  unidad de, 775
Carga nuclear, 27
Carga nuclear efectiva, 78
Carnot, 345
  ciclo de, 345-348
  eficiencia del ciclo de, 346
  para gas ideal, 347-348
Carnotita, 95
Catálisis, 518, 652-653
Catión, 99
Cátoda, 458
Celda unitaria, 209-211
  cúbica centrada en el cuerpo, 210
  cúbica centrada en las caras, 209
  de átomos, 321, 322
  en cristales iónicos comunes, 220
  número de átomos en, 209
Celestina, 550
Celulosa, 494
  oxidación con ácido sulfúrico, 494
Cerio, 647
Cesio, 535-545
  acuosos, iones de, 698
  diagrama electrónico de, 534
  espectro de, 544-545
  química de, 540
  sección transversal del, ión, 536
  usos, 539
Cetonas, 730-731
  preparación de, 730-731
  propiedades, 730
  reacciones de, 730
Cianuro, complejos de, 700, 714
Ciclo de Carnot reversible, 345-348
Ciclotrón, 760
Cinabrio, 566
Cinc, 567-581
  anfoterismo, 347 y ss.
  compuestos de, 567, 572
  fuente principal del, 566
  propiedades de, 566
  termodinámica del, 577 y ss.
Cinc, aminas de, 630
Cinc, blenda de, 566
Cinc-cobre, diagrama, 688
Cinc-magnesio, diagrama, 685
Cinética, de reacciones heterogéneas, 524-525
  de formación de bromuro de hidrógeno, 507, 508
  de formación de cloruro de hidrógeno, 523
  de formación de yoduro de hidrógeno, 506 y ss.
  de la oxidación de metales, 524-525
Circuito eléctrico, 458
Citosina, 739-741
Clausius-Clapeyron, ecuación para líquidos, 252
  ecuación para sólidos, 259
Clausius, 357
Cloratos, 592, 596
Cloro *(ver* también halógenos)
  complejos de, 599-600
  compuestos de, con otros halógenos, 598
  preparación de, 634-635
Clorofila, 726
  estructura de, 724
Cloroplatinatos, 701-702
Cloruro de calcio, 23
Cloruro de hidrógeno, fuerza del ácido, 633

energía de ligadura, 123
ionización de, 416
Cloruro de sodio, 22-23
estructura del, 221
Cloruro de sulfurilo, preparación de, 606
reacciones de, 606
Cloruro de tionilo, preparación de, 606
reacciones de, 606
Cobalto, 643, 655 y ss.
compuestos de, 655 y ss.
iones complejos de, 701-702
punto de ebullición, 643
punto de fusión, 643
química del, 659
Cobre, 561-581
complejos de, 567, 568, 569, 707
compuestos de, 565, 567, 567-571
localización de, 565
propiedades de, 565
termodinámica de, 576 y ss.
Cobre-cinc, diagramas de punto de fusión, 688
Cocaína, 743
Cockeroft, 757, 760
Colisión, en gases, 180, 181, 510 y ss.
Coordinación, 211
cúbica, 214-215
número de, 211
octahédrica, 214-215
tetrahédrica, 214-215
Coloides, 267
Columbrio (*ver* Neobio)
Columbita, 653
Complejo activado, 515
Complejo de orbitales externos, 608-609
de orbitales internos, 608-609
Complejo de transición, 515
Composición del aire, 298
Compresión, 305
Compuestos aúricos, 568
Compuestos aurosos, 568
Compuestos ferrosos, 655 y ss.
Compuestos interhalógenos, 598-599
Compuestos intermetálicos, 686
Compuestos magnéticos, 657
Compuestos saturados (*ver* parafinas)
Compuestos de torio, 650
Compton, 60
Condensación, 239-243
Condiciones estándar, 332, 333, 370, 378, 383, 395
Conductividad eléctrica,
de metales, 539
de no metales, 584
de soluciones, 284-288, 295-296
Conductividad, de metales (Grupos I, II, III), 539
de disoluciones, 284-888, 296-297
Conjugación, 154
Constante dieléctrica, 120, 122
Constantes de ionización, de ácidos, 313-314
de bases, 418
de velocidad, 40, 507
Constantes físicas (*ver* página 15)
Constantes fundamentales (*ver* página 15)
Convención de Ginebra (*ver* nomenclatura orgánica)
Convenciones, estado estándar, 395
Corriente eléctrica, 458
Corrosión de metales, 524-525
Cotton, F. A., 828
Conversión, calor convertido en trabajo, 345
de trabajo en calor, 308
Coulomb, 25
Criolita, 556
Cristal covalente, 205-206
Cristal, 205
energía de, 231-235
molecular, 224-226
perfecto, 210
tipos de ligadura en el, 205
Cristal iónico, 213-223
cercano, 216, 219
estructuras comunes de, 220-224
relación del, con el empacamiento, 216-220
Cromo, 642, 646, 653 y ss.
acuosos, iones de, 713
compuestos de, 646
iones complejos de, 707-711
orbitales, 641, 642
punto de ebullición, 643
punto de fusión de, 643
química del, 653 y ss.
subgrupos, 653 y ss.
termodinámico, 664
Cuanto, 54
Cuarzo, 223
Cúbico, 143-144
Cúbico centrado en el cuerpo, 668-669
Cúbico centrado en las caras, 210, 668-669
Curie, Irene, 762
Curie, María, 31
Curvas de enfriamiento, 683-684

Daniels, Farrington, 827
De Broglie, 62, 748
Decalina, 143
Defectos, 223
en metales, 525
en óxidos, 223
Defectos de hacinamiento, 208
Defectos de masa, 37, 754 y ss.
Defectos de red, 223
Densidad de carga, hidrógeno, 670
de litio, 671

Densidad de probabilidad, 64-65
relación en la entropia, 351-354, 371-373
Depósito de calor, 301
Depresión del punto de congelación, 280
de electrólitos, 294
Derivadas, 785-790
en la relación a la, 788
tabla de, 790
Derivados del metano, 136-139
ligaduras en, 136-139
Desviaciones de idealidad, 294, 296
Desviación promedio, 501
Deuterio, 37, 547, 752
Deuterón, reacciones nucleares del, 762
Diagrama de fases de aleaciones, 682, 685, 687, 688
Diagrama de indicador, 306
Diagrama de la capa de carga de elementos alcalinos, 534
Diagrama de punto de fusión, estaño y bismuto, 687
Diagrama electrónico clave *(ver* contraportada final)
Diagrama de punto de fusión, cinc-magnesio, 685
Diamagnetismo, 708
Diamante, 29, 223
Diborano, 555
edición de, 555-557
Diferencial, 790
Difracción, 233-234
Difracción de rayos-X, 233-235
Difusión, ley de Graham, 173, 187
Dioles, 725, 726
Diolefinos conjugados, 154
Dióxido de azufre, como disolvente, 627 y ss.
estructura de, 635-636
preparación de, 601
reacciones de, 601 y ss.
Dinamo, 459
Dirac, P. A. M., 748-749
teoría de, 748-749
Dusilano, 575
Disociación en solución, 284-299, 406-408
Disoluciones, 272
anfotéricas, 633
no acuosas, 627 y ss.
Disoluciones amortiguadoras, 428
Disolución, 268
calor de, 268-269, 407 y ss.
mecanismo de, 265-297, 406-408
Disoluciones, 268-402
gaseosas, 271
líquidas, 266
propiedades coligativas de, 277-284, 293-295
sólidas, 266
teoría de, 269
Disprosio, 641, 644, 645
Distancia del enlace, 120-123, 128
Disolventes no acuosos, 527 y ss.
Distribución de Boltzman, 240 y ss.
de la energía, 184
Disulfínico, ácido,
estructura de, 603
Doble ligadura protonada, 692
Dolomita, 550
Ductilidad, 691
Dulong y Petit, 231

Ecuación de Bragg, 234
Ecuación de Nernst, 478
Ecuación iónica esencial, 288-292
Ecuaciones químicas, 85 y ss.
Ecuaciones, 85 y ss.
iónicas, 288-292
químicas, 85 y ss.
Ecuaciones de redox, ajuste de, 489-497
Ecuaciones nucleares, 38-39
Efecto del ion común, 430
Efecto de penetración, 71-72
Efecto de pantalla, 78
Efusión, 173, 187
Einstein, A., 37, 54, 754
Einstenio, 763
Electrodo, ánodo, 458
Electrodo de hidrógeno (estándar), 472-473
cátodo, 458
de hidrógeno (estándar), 472-473
medio, 471-472
potenciales, 473
Electrólisis, 457 y ss.
de cloruro de sodio, 459
de disoluciones acuosas, 460
ley de Faraday en, 462
Electrólitos, 293-297
conducción en, 284-288, 294-296
débiles, 288, 294-295
fuertes, 288
propiedades coligativas en, 293, 295
no, 288
Electrón, 23-25
afinidad de, 77, 80-81
carga de, 25
corriente de, 458
diámetro del, 24
función de onda del, 64-65
gas, 676-677
moléculas deficientes de, 690-693
onda del, 19
spin del, 68
Electrones no apareados, 641-642
Electrón-voltios, 77
Electroquímica, 457-487
Electronegatividad, 119-121

de metales alcalinos, 533
de metales alcalinotérreos, 549
Elemento, definición, 22
propiedades de (*ver* nombre específico)
Elementos alcalinos, 532-545
electronegatividad de, 533
potencial de ionización de, 533
radio, 532-533
Elementos alcalinotérreos,
electronegatividad de, 549
localización, 549
potenciales de ionización, 549
preparación, 549
Elementos químicos, 22
radio iónico de, 549
Elementos de transición, 74, 80, 641-666
puntos de ebullición de, 643
puntos de fusión de, 643
radios covalentes de, 644
Elementos transuránicos, 761-762
Elevación del punto de ebullición, 278-280
Empacamiento, 668
Empaque compacto cúbico, 207
espacio vacío en, 211
hexagonal, 208, 669
Empalme, 674-675
Emulsión fotográfica,
técnica para descubrir partículas, 761
Enantiomorfos, 705
Energía, 310, 776-779
de activación, 511-512
Energía atómica, 764-767
ciclo de, 322
cinética, 777
conservación de la, 310, 748
equipartición de la, 183, 194
interna, 310, 322
promedio, 183-184
potencial, 777
reticular, 213
termodinámica, 310
Energía de activación, 411-412
Energía de enlace nuclear, 754-756
Energía de enlace, 123-124, 587, 720
en relación a la entalpia, 334-335
Energía interna, 322
Energía de resonancia, 156-160
de benceno, 157-158
de butadieno, 158
de cloruro de hidrógeno, 159
de fluoruro de hidrógeno, 159-160
de ion nitrato, 161
de ion nitrito, 161
Energía libre, 363-370, 395
de la celda, 479
de formación, 370
de reacción, 368
de vaporización, 365-367
en el equilibrio, 365-369, 395
y el potencial de las celdas, 483-485
Energía reticular, 213
Enlace de hidrógeno, 256-257, 547
Enlace, naturaleza del, 97-131
Entalpia, 325-329
aplicaciones de, 326, 338
definición de, 326
de formación, 333
de hidratación, 698
de deshidrogenación, 156
del proceso de solución, 407
relación de energía de enlace, 335
relación con el flujo de calor, 326
relación con el calor de combustión, 332-333
variación con la temperatura, 326, 335-336
y energía libre, 364
Enzimas, 721, 725
Equilibrio, 375-402
ecuaciones generales, 385
en disolución, 403-434, 435 y ss.
estadístico, 248-249
físico, 375, 396
heterogéneo, 392-395
líquido-gas, 250, 251
químico, 375-402
sólido-gas, 257-259
termodinámico, 375-377
Equilibrio, cálculos en el, 375
anfoterismo en, 447-450
efecto del pH en la solubilidad, 450 y ss.
en ácidos débiles, 420-421
en ácidos fuertes, 417-419
en ácidos muy débiles, 437-439
en ácidos polipróticos, 441 y ss.
en bases débiles, 422
en bases fuertes, 418-419
en competencia, 435 y ss.
en gases, 387-396
en hidrólisis de complejos, 439-441
en hidrólisis, 423-424
en iones complejos, 431-433, 444-447
principios en, 417-419
solubilidad, 428-431
solubilidad de mezclas, 437
Equilibrio constante, 380, 381-387
variación con la temperatura, 397-399
Equilibrio en competencia, 435 y ss.
Equilibrio en el oxibromuro de nitrógeno, 392-395
Equilibrio químico, 375-402
Equipartición, 184, 194-195
Equivalente mecánico del calor, 308-310
Erbio, 641, 644
Erg, 771
Escalar, 771
Escala macroscópica, 265

Escala microscópica, 266
Escandio, 644 y ss.
  compuestos de, 642
  punto de ebullición, 642
  punto de fusión, 643
  subgrupo, 644
Esfalerita, 566
Estado de transición, 515
Estado termodinámico, 302
Estaño, 561-581
  compuestos de, 569, 576
  localización, 567
  termodinámica, 577 y ss.
Estaño-bismuto diagrama m. p., 687
Estudios con marcadores, 764
Etequiometría, 90-95
Esteatita, 549
Estereoquímica, 147
Esteres, 732, 734
Estimulante, 743
Estroncio, 548-553
  compuestos de, 550
  localización, 550
  propiedades, 549 y ss.
  termodinámica, 551 y ss.
Etructura atómica, 49-82
Estructura cristalina, 234
  de blenda de cinc, 221
  cúbica centrada en el cuerpo, 210
  cúbica centrada en las caras, 209
  de antifluorita, 221
  de Al_2O_3, 220
  de BN, 228
  de B_2O_3, 225
  de Cr_2O_3, 221
  de corindón, 221
  de cristobalita, 221
  de diamante, 221
  de Fe_2O_3, 221
  de fluorita, 221
  de Ga_2O_3, 221
  de GeO_2, 220, 221, 223
  de halogenuros alcalinos, 221
  de halogenuros alcalinotérreos, 223
  de N_2O_3, 225
  de óxidos alcalinos, 221
  de óxidos alcalinotérreos, 220
  de PbO_2, 221
  de P_4O_{10}, 221
  de rutilo, 220
  de sal de roca, 221
  de SiO_2, 221 y ss.
  de sulfuros alcalinos, 221
  de ThO_2, 221
  de UO_2 221
  de ZnS, 222
  de ZnO, 222
  tipos comunes de, 220
Estructura electrónica, 530
Estructura de:
  acetileno, 144
  ácidos, 408 y ss.
  ácido fórmico, 136
  ácido fosfórico, 411
  ácido fosforoso, 411
  ácido sulfúrico, 409
  alcohol metílico, 136, 137
  bases, 408 y ss.
  cianuro de hidrógeno, 134, 135
  ciclobutano, 142
  ciclohexano (bote y silla), 142
  ciclopentano, 142
  ciclopropano, 142
  compuestos de no metales, 634, 638
  dimetilamina, 136
  etano, 140-141
  éter dimetílico, 136
  etileno, 143
  formaldehído, 135, 136
  ion tetrationato, 495
  metilamina, 136, 137
  no metales, 634-638
  pentano, 141
  peróxido de hidrógeno, 589
  tetrafluoruro de xenón, 152
  tiosulfato, 495
  trimetilamina, 136
Estructura isomorfa, 699
Estructura molecular de compuestos no metálicos, 634-638
  de fósforo, 225, 226
  de óxidos de azufre, 226
  de óxido de fósforo, 225 y ss.
  de óxidos de halógenos, 226
  de óxidos de nitrógeno, 225
Estructura nuclear, 750
Etano, distancia carbono-carbono, 123
  estructura de, 113
  libración de, 192
  rotación posterior de, 192-193
Eteres, 23, 732, 735
Eter demitílico, 23, 731
Eter metílico, 23
Etileno, 691, 724, 723-724
  distancia carbono-carbono, 123
  estructura de, 113
  libración de, 191
Eutéctico, 682-683
Europio, 641, 644
Evans, W. H., 827
Evaporación, 365
  del agua, 365
e. v. *(ver* Electrón voltio)
Expansión adiabática reversible, 318-321
Expansión isotérmica, 316-318
Expansión reversible, 316-318
Expansión, presión constante, 315

reversible adiabática, 318-321
reversible isotérmica, 316-318
Experimento de Joule, 198
Experimento de Joule-Thomson, 198
Experimento de Rutherford, 34
Explosiones, 337-339, 521, 726
Explosivos, 726
Exponentes, 803-804

Factores de conversión, 800
Faraday, 462, 477
ley de, 462
cantidad, 462
Fechado, carbono-14, 46, 764
Feldespatos, 231
Fenoles, 725
Fermentación, 724
Fermi, E., 749
Fermio, 641, 650
Ferricianuro, 658
Ferrocianuro, 658
Ferromagnetismo, 657, 698
Fisión, 750, 756, 757
Fisión nuclear, 757-759
Flujo de calor reversible, 303
Flúor, 30, 593 y ss.
complejos de, 599
compuestos con halógenos, 598
preparación de, 593
Fluorácidos, 600
Fluorita, 550
Fluoruro de hidrógeno, 540, 547
como un disolvente, 627-628
ligadura de hidrógeno en, 256
Formaldehído, 135 y ss., 729
Forma alotrópica del bismuto, 624
Fórmulas gráficas, 138
Fórmula química, 23, 83
Fosfina, 613
sales de, 613
Fósforo, 607 y ss.
blanco, 607-608
disolución química del, 608
estructura del, 226
formas alotrópicas de, 623 y ss.
haluros de, 617
hidruros de, 617
ligadura de compuestos de, 720
óxido de, 225-226
preparación de, 607
propiedades de, 584
reactividad de, 608
Fotón, 54
Fracción molecular, 271, 274
Francio, 641
Frecuencia, 50
Fuerza, 773
Fuerza centrífuga, 774
Fuerza dipolo-dipolo, 255-256
Fuerza electromotriz, 462
series, 719-721
Fuerzas intermoleculares,
en gases, 196-198
en líquidos, 253-257
Función, 783
Funciones de distribución, 181-183
Función de estado, 305
Función de estado termodinámico, 305
Fusión, calor de, 209-270
nuclear, 755, 757-758, 766

Gadolinita, 644
Galio, 554-559, 561-581
compuestos de, 567, 568, 578
localización, 566
radio iónico, 554
termodinámica, 577 y ss.
Gas(es), choques, 179-181, 510
capacidad calorífica de, 193-195
constante, 172
energía de, 180, 183-184
ideal, 167-204
licuefacción de, 198
modelo de, 179-181
propiedades de, 168-169
real, 195-200
termómetro, 169
Gas ideal, 167-195
Gas hilarante, 608
Geiger, 35
Genes, 738
Germanio, 561-581
compuestos de, 569, 575
localización, 566
termodinámica, 577 y ss.
Gliserina, 725
Glicina, 614, 615
Glicol, 725
Glucosa, 729
Gould, E. S., 827
Grado *(ver* temperatura)
Grados de libertad, 193
Gráficas, 784
línea recta, 785
Grafito, 29
Graham, 173, 187
Gravedad, 775
Greenoquita, 566
Grignard, 731
Grupo bidentado, 703-704
Grupo de "acuñar", 561-581
Grupo, definición de, 74-75
Grupos funcionales, 719, 557 y ss.
ácidos carboxílicos, 731-732
alcoholes, 723-728
aldehídos, 728 y ss.

aminas, 732-733
cetonas, 730-731
hidrocarburos, 721-723
Grupos polidentados, 703-704
Guanina, 738-740
Hafnio, 641, 649 y ss.
compuestos del, 647
química del, 649
Hahn, 757, 765
Hall, Charles M., 556
Halógenos, 590-601
compuestos inter, 598-599
iones complejos de, 599-600
hidruros de, 594-595
oxianiones de, 594-597
óxidos de, 577 y ss.
preparación de, 595
propiedades de, 584
reacciones redox de, 590-594
sales electropositivas de, 598, 617
Halogenuros, formación de complejos con, 709
Hansen, M., 682, 685, 687, 688, 827
Heisenberg, 60
microscopio de rayos gama, 60
principio de incertidumbre, 60-62
Helio, 28, 30, 37
Hematita, 657
Hemina, 744
Heroult, 556
Heterogéneo, 266
Hexametil aluminio, 693
Hexaborano, 690 y ss.
Hibridación, 111-114
Hidratación, 290-292
energía de, 292, 699
de aluminio, 698, 699
de aniones, 697, 699
de berilio, 701
de cesio, 697
de cromo, 713
de entalpias, 712
de iones, de metales de transición, 712
de litio, 698
de neodimio, 699
de sodio, 699
Hidratos, 464 y ss.
Hidrazina, 589, 613
Hidrocarburos, 149-150, 721-723, 813-817
cíclicos, 142-143
no saturados, 143-144
poliinsaturados, 144
ramificación en, 147
reacciones de, 145-146
resonancia en, 154 y ss.
saturados, 139-141
Hidrogenación, 387
de calor, 157
Hidrógeno, 22, 23, 28, 545 y ss.
atómico, teoría de Bohr sobre, 55-58
energía de ligadura del, 125, 129
electrodo, 472
química del, 544-547
hidruros, 547
isótopos, 547
preparación del, 546
pseudo, metal, 667
reacciones, 546
Hidrógeno pesado, 547
Hidrólisis, 423-424, 435-437
compleja, 439-441
Hidrólisis de berilio, 553
termodinámica, 553
Hidróxido de amonio, 588
Hidróxidos, 418-419
Hidroxilamina, 613
Hidruros de boro, 555, 690 y ss.
Hidruros *(ver* elementos específicos)
Hidruro de litio, 540, 543
termodinámica de, 541
Hidruro de magnesio, 553
Hidruro de uranio, 547
Hielo, 403
Hierro, 642, 654 y ss.
aleaciones de, 689
compuestos del, 656, 655 y ss.
diagrama de orbitales, 656
en lingotes, 658
fundición, 643
química del, 655
punto de ebullición del, 643
termodinámica, 664
Hierro colado, 658
Hierro galvanizado, 566
Hildebrand, J. H., 827
Hipobromito, 596
Hipocloritos, 592, 595
Homogéneo, 266
Hormonas sexuales, 743

Imágenes especulares, 139
Imidas, 628
Impulso, 185, 774
Incertidumbre, principio de, 62
Indio, 554, 559, 561-581
compuestos de, 574, 578
localización, 566
radios iónicos, 554
Indicador, 426-428
Inercia de los complejos iónicos, 713
Insulina, 738 y ss.
Integral, 792
Integración, 790-792
Interferencia, 51-53
Intersección, 784
Ion bicarbonato, 443

Ion dicromático, oxidación del ion ferroso, 491
Iones complejos, 444 y ss., 698-718
con grupos polidentados, 703-704
del cobalto, 701
del cobre, 708
del cromo, 707, 713
de los elementos del cuarto período, 700
del hierro, 697, 704, 709, 710
del níquel, 708
del platino, 702, 706
estabilidad de, 713
estereoquímica de, 702-703
estructura electrónica de, 707-711
hexacoordinados, 702, 705
hibridación de, 708
inertes, 712
isómeros ópticos, 704-706
labilidad de, 713
orbitales externos, 708
orbitales internos de, 708
magnetismo y tipo de ligadura, 708-709
reactividad de, 713
tetracoordinado, 702
trans, 702
Iones acusos, 697
estabilidad de, 698, 713
labilidad de, 698, 713
Ion férrico, iones acuosos de, 707, 713
iones complejos de, 707
Ion hidrógeno, 292, 303-304
Ion, sección cruzada de elementos alcalinos, 536
medida de, 213-214
Ion sulfúrico, hidratos de, 709
estructura de, 642
Ion sulfuro, complejos de, 605
estabilidad de, 601
polímeros de, 603
Ion tritionato, 603
Ion tiosulfato, estructura de, 603
preparación de, 606
reacción de, 603
Ionización de ácidos muy débiles, 437-439
Iridio, 643, 655 y ss.
compuestos de, 648
química del, 633
Irreversibilidad, 355
y cambios espontáneos, 358
Isómeros, *cis*, 146, 147
diferencias de los, 150-151
geométricos, 148-151
de hidrocarburos saturados, 147-151
de iones complejos, 701-703
ópticos, 139-140, 145-146
trans, 147
Isómeros geométricos, 146
Isómeros ópticos, 139-140, 145-146
de compuestos hexacoordinados, 705
de compuestos quelatos, 706
duración de, 146
piramidal, 145, 146
propiedades físicas de, 705
propiedades ópticas de, 705
propiedades químicas de, 705
Isótopos, 37
separación de, 765
Itrio, 644 y ss.
compuestos de, 647
Jaffe, I., 827
Jensen, J. H. D., 752, 827
Juliot, F., 762
Joule, 198

Kammerlingh Onnes, H., 651
Kaons, 751
King, E. L., 728
Kleinberg, J., 727
Kobold, 659
Kopparnickel, 659

Labilidad de iones complejos, 713
relación con la estructura, 714
Lantánidos (lantanos), 641, 645 y ss.
Lantano, 645 y ss.
compuestos de, 647
Lawrence, E. O., 760
Latmier, W. M., 819, 827
Leche de magnesia, 553
Le Bel, 139
Levine, S., 827
Levo, 706
Lewis, G. N., 634
Ley de acción de masas, 378
Ley de Boyle, 170
Ley de Coulomb, 774
unidades en, 775
Ley de Charles, 170
Ley de Dalton, 173
Ley de Gay-Lussac, 171
Ley de gases ideales, 172
cálculos con, 173-178, 311-323
derivación de, 184-187
desviación de la, 195-200
Ley de Graham, 173
derivación, 187
Ley de Henry, 271, 476
constantes, 271
Ley de Raoult, 273-275
Leyes de conservación, 310, 778-779
Leyes de Newton, 773
Libby, W. S., 764
Libración, 191
Liebig, 145
Ligadura covalente, 97-131
Ligadura híbrida, 111-114, 708

Ligadura iónica, 97-100
Ligadura peptídica, 736
Ligadura triple, 113, 135, 144
Ligandos, 699
  basicidad de los, 708
  etilendiamina, 704
  oxalato, 704
  propilendiamina, 704
  tendencia a formar complejos orbitales internos, 709
Limonita, 657
Líquido sobrecalentado, 378
Líquido sobreenfriado, 261
Líquidos, 239-261
  punto de ebullición de, 252
  vapor de presión de, 250-252
  volumen libre de, 250-251
Litio, 28, 30, 538 y ss.
  compuestos de, 540
  diagrama de la capa de carga, 534
  espectro de, 544
  estado metálico, 667
  localización de, 539
  sección transversal del ion, 536
  solubilidad de los compuestos de, 545
  termodinámica de los compuestos de, 541 y ss.
  usos, 539
Ln *(vea* logaritmos)
Logaritmos, 804-806
  tabla de, 807-808
Longitud de onda, 50
  fundamental, 51
Lutecio, 641, 644

Magnesio, 548-553
  compuestos de, 550
  localización de, 549
  propiedades de, 551 y ss.
  termodinámica de, 551 y ss.
Magnesita, 549
Magnetismo, 598, 657, 708-709
  tipo de ligadura, 709
Mahan, B. H., 828
Manganeso, 643
  compuestos de, 655, 656
  química del, 655
  punto de ebullición, 643
  punto de fusión, 643
  termodinámica, 664
Manómetro, 269
Mantisa, 806
Mármol, 550
Marsden, 35
Masa, 773
  conservación de, 779
Mayer, M. Goeppert, 752, 827
McMillan, E. M., 763
Mecanismos de reacción, 523, 715
Media celda, 471-472
  método para ajustar ecuaciones, 489-491
Medio electrodo, 471-472
Mendileno, 763
Mercaptanos, 731
Mercurio, 561-581
  compuestos de, 568, 573
  localización de, 566
  propiedades de, 566
  termodinámica, 577 y ss.
Mesones, 751
Metales, 667-695
  conductividad eléctrica, 539
  estructura de, 211 y ss.
  monel, 565
  oxidación de, 524-525
Meta peryodato, 596
Metano, 134
Mezcla física, 265
Mezcla racémica, 706
Mica, 230, 549
Microscopio de rayos gama, 60
  óptico, 18
Miligramo, 799
Mililitro, 701
Modelo de capas del núcleo, 750
Modelo del gas ideal, 179-181
Modelo, naturaleza del, 20
Moeller, T., 827
Mohs, escala de dureza, 228
Modalidad gravimétrica, 275
Molaridad, 274-275
Molécula, 83 y ss.
  polar, 118-121, 255-256
  simetría de, 722
Molécula de hidrógeno, ligadura en, 101 y ss.
Moléculas isoelectrónicas, 227-228
Molibdeno, 642, 643, 653
  compuestos del, 647
  química del, 653
Momento, 774
  conservación de, 774
Momento angular, 55
Monazita, 645
Monóxido de carbono, 227
Movimiento molecular, 188-195
  capacidad en relación al calor, 193-195
  de traslación, 193
  de vibración, 189-191
  en relación a la temperatura, 188-189
  libración, 191
  rotación libre, 191
Muones, 751
Murphy, 760

Nash, L. K., 828
Naturaleza del modelo, 20

Neodimio, 641, 644
hidratos de, 699
Neón, 20, 30
Neptunio, 762
estado de oxidación del, 650
Neutralización, 414-415
Neutrino, 751
Neutrones, 27, 31
estabilidad del, 748
producción, 762
Neuman, M. S., 827
Nicotina, 743
Niobio, 643, 647
compuestos de, 647
química del, 652 y ss.
Níquel, 643, 655 y ss.
compuestos de, 655 y ss.
punto de ebullición, 643
punto de fusión, 643
química del, 660-662
termodinámica, 664-665
Níquel carbonilo, 658
Nitratos, 610
descomposición de, 610
estructura de, 227
reacciones de redox, 610
Nitritos, preparación de, 610
reacción de redox, 611
Nitrógeno, 29, 30, 607 y ss.
disoluciones químicas de, 607
en compuestos orgánicos, 613 y ss., 732-733, 736-746
estructura de óxidos de, 225
estructura de sólidos, 225
halogenuros de, 615-617
hidruros de, 612-613
ligadura en los compuestos de, 720
óxidos de, 608-610
oxianiones de, 608-610
preparación de, 607
propiedades de, 584
reactividad de, 608 y ss.
Nitrógeno, dióxido, 609
Nitrógeno-fósforo, polímeros de, 617
Nitroglicerina, 614, 726
Nitruros, 628
Nitruro de litio, 543
Niveles de energía, en átomos de hidrógeno, 55
en moléculas, 106
Nobelio, 763
Nombre químico, 23
Nomenclatura, *ver* Nomenclatura orgánica, nomenclatura inorgánica
Nomenclatura inorgánica, 809-811
Nomenclatura orgánica, 813-817
Nomenclatura química, *ver* nomenclatura orgánica, nomenclatura inorgánica
No metales, 583-621
ácidos oxigenados de, 409-411, 595 y ss.
energía de ionización, 584-585
energía de ligadura, 587
estados de oxidación, 583-585
estructura de, 634-638
hidruros de, 588, 589
propiedades de, 584
puntos de ebullición de, 586-587
puntos de fusión de 586-587
radios vocalentes de, 585
reacciones con agua de, 589-590
Normalidad, 414-415
Núcleo, 19, 31
estructura de, 36, 752-753
medida de, 35
modelo de capas del, 750
modelo de la gota de líquido, 750
números mágicos del, 752
Números mágicos del núcleo, 752

Olefinas, 816
Ondas, 50
del electrón, 19
estacionaria, 50-51
mecánica, 62-81
teoría de, 50-53
velocidad de, 50
Orbitales moleculares, 104-108
Orden de reacción, 507-508
Ordenada, 784
Orgel, L. E., 827
Oro, 561-581
compuestos de, 567, 568, 572
localización de, 565
propiedades de, 565
termodinámica de, 577 y ss.
Oro de los tontos (*ver* piritas)
Ortoclasa, 231
Osmio, 643, 655 y ss.
compuestos de, 648
química de, 662-663
Oxalatos complejos, 706
Oxianiones, estructura de, 227
Oxidación, 471
Oxidación, número de, 126-128
método de balanceo de ecuaciones, 491-502
Oxidación por ácido sulfúrico, coque, 602
Oxido de bromo, 597-598
Oxido de cloro, 595-598
Oxido fosfórico, 611
estructura de, 226
estructura de cristal, 226
hidrólisis de, 414
Oxido de litio, 540, 542, 543
Oxido de yodo, 596-598
Oxido nítrico, 609-611
Oxido nitroso, 608

preparación de, 608
propiedades de, 608
Oxígeno, 23, 30
estructura electrónica de, 104, 105
formas alotrópicas, 603
propiedades de, 584
Ozono, 609

Paladio, 643, 655 y ss.
compuestos de, 644
química del, 660, 661
Parafinas, 139-143, 147-151
Paramagnetismo, 597, 708
Partícula, 19, 20
modelo de, 19, 20
representación de la, 19
Partícula alfa, 31-32, 759, 761
Partícula beta, 31-32, 751
Partículas fundamentales, 747 y ss.
tabla de, 751
Partículas subatómicas, 751
detección de, 761
Pasteur, 139
Pasividad, 610
Pauli, 676, 748
principios exclusión de, 71, 676-677
Pauling, Linus, 121, 672, 827
Pearson, R. G., 828
Pendiente, 785
Pentaborano, 691
Pentacloruro de fósforo, 116
descomposición del, 390
Pentosa, 738, 740
Pantóxido de vanadio, 653
de nitrógeno, 609
Percloratos, 692, 698
Periódico, 30
Periodicidad metálica, 672
Peryodato, 596
meso-, 596-598
meta-, 596-598
orto-, 596-598
sales de, 597-598
Permanganato, oxidación con, 492
del ácido oxálico, 493
del ion cloruro, 492-493
del ion ferroso, 490, 492
del ion sulfato, 493
productos en disolución ácida, 500-501
productos en disolución básica, 500-501
productos en disolución neutra, 500-501
Peróxido de hidrógeno, 590
estructura de, 590
oxidación del ácido oxálico, 491
Pesos atómicos, 88-89
determinación de, 177-178
Peso equivalente, 414
Peso molecular, determinación de, 176-177
pH, 405-406
Piedra pómez, 550
Pilas, electromotrices, 462
termodinámica de, 466
Pila de concentración, 475
Pila de Laniell, 462
Pila seca, 466, 467
Piones, 751
Piritas, 657
pK, 409
Planck, 54, 311, 828
Plasma, 767
Plata, 561-583
amida de, 629-631
complejo amoniacal de, 431, 572
compuestos de, 565, 568, 571-572
localización de, 565
propiedades de, 565
termodinámica de, 577 y ss.
Plata-oro, diagrama de punto de fusión, 689
Platino, 643, 655 y ss.
compuestos de, 648
química, 663
Platos catalíticos, 663
Plomo, 561-581
compuesto de, 569, 576
localización, 567
termodinámica, 577
Plutinio, 650
Polianiones, 228-231
Polianiones condensados, 228-230
Polipéptido, 736
Positrón, 31
Potencial estándar, 473-474
Potenciales de ionización, 77
elementos de transición, 644
Grupo I, 535
Grupo II, 549
Grupo III, 554, 555
Grupo IB, IIB, IIIB, IVB, 563
Potencial(es) de oxidación, 471
tabla de, 591, 819-821
Potencial eléctrico, 465
equilibrio, 475
estándar, 473
oxidación, 471, 591, 819-821
Potasio, 532-545
en fisiología, 545
diagrama de la capa de carga, 534
espectro, 544
sección transversal del ion, 536
solubilidad de compuestos de, 545
Praseodimio, 647
Precipitación, criterio de, 453
Presión, 169, 775
Presión de vapor, 199-200, 239-263, 821
de azufre, 624-626
de disoluciones, 272-274

de disolvente, 272
de metales, 680
de soluto, 272
tabla, 825
Presión osmótica, 281-282
de electrólitos, 294
Primera ley de termodinámica, 306-311
su aplicación a gases, 311-323
cambios cíclicos, 322
cambios irreversibles, 320
cambios reversibles, 316-321
exposición de la, 311
resumen, 321
Principio de exclusión (*ver* también Pauli)
en metales, 673, 675
Principio de indeterminación, 60-62
Principio de Le Chatelier, 391-392, 399-400
Procaína, 743
Producto de solubilidad, 429
Productor de gas, 546
Promoción, 153-154
Propagación en cadena, 546
Propiedades coligativas, 277-284
de electrólitos débiles, 294-296
de electrólitos fuertes, 293-294
Propiedades extensivas, 313
Propiedades intensivas, 313
Proteínas, 615, 736
estructura, 738
Protón, 25, 36, 751
reacciones nucleares con, 762
Prueba del anillo café, 609
Prueba de la llama, 545
Punto crítico, 681
temperatura, 200
Punto de congelación, 269-270
Punto de ebullición normal, 252
de no metales, 586-588
de varias sustancias, 255
Puntos de ebullición, 278
de electrólito ideal, elevación de, 294
de solución ideal, 279-280
Grupo I, II, III, 538
Grupos IB, IIB, IIIB, 562
no metales, 587-588
teoría de, 279
Puntos de fusión, 260
Grupo IB, IIB, IIIB, IVB, 562
transición, elementos de, 642
Punto triple, 260

Quelación, 703
Quelatos, 703
Química nuclear, 747-768
Química orgánica, 133-143, 719-746

Racemización, 706
Radiación, α, β, γ, 31
Radiación electromagnética, 52
espectro de, 52-53
origen de, 53
Radical libre, 585, 609
Radicales libre, 585, 598, 609
orgánicos, 721
Radio, 649
compuestos de, 649, 650
Radiactividad, 39-45, 760, 765
Radiactividad artificial, 761
Radiactividad natural, 759-760
de la serie del uranio-actinio, 759
de series de torio, 760
Radios de iones, 213-214
Radios iónicos, 221
Radón, 641
Radiactivo, duración del carbono, 46, 764
Radiactivo, ley del deterioro, 40-41
Rayos cósmicos, 761
Rayos gama, 31-33
microscopio de, 60
Reacción, energía libre de, 368
calor de, 333-335, 377
Reacción de Fridel-Crafts, 721-723
Reacción de intercambio, 713
Reacción de redox, 489, 503
equivalencia, 499-500
estequiometría, 499-501
indicadores, 499
mecanismo de, 501-503, 715
normalidad, 499
valoración, 497
Reacción en cadena, 518, 757
con cadenas laterales, 519
Reacciones fotoquímicas, 521
Reacciones nucleares, 38, 761-763
con deuterones, 762
con neutrones, 761
con partículas alfa, 761
con protones, 762
Reacciones termonucleares, 766-767
Reacción Grignard, 731
Reacciones heterogéneas, 524-522
Reacción hidrógeno-yodo, 506 y ss.
Reactivo Grignard, 731
Reactor, 766
Red, 668
cristalina, 668
Reducción, 471
Regla de Hund, 72
Regla de las fases, 684
Regla del octeto, 114-116, 151
excepciones a la, 116
Regla de relaciones de radios, 216-217
Regla de Trouton, 252-253
Remy, H., 827
Renio, 643, 655 y ss.
compuesto de, 648

Resistencia eléctrica, 539, 584
Resistividad eléctrica, Grupos I, II, III, 539
Resonancia, 116-118, 252-261
  aplicaciones de, 258-261
  aromática, 672
  efectos en la distancia de ligadura, 160
  en benceno, 116-118
  en butadieno, 155
  en cloruro de hidrógeno, 159
  en fluoruro de hidrógeno, 159-160
  en metales, 672
  en ion carboxilato, 160-161
  en el ion fosfato, 227
  en el ion nitrato, 161
  en el ion nitrito, 161
  en el ion perclorato, 227
  en el ion sulfato, 227
  estabilidad por, 161-162
  iónica, 159
Reversible, ciclo Carnot, 345-348
RNA, 739-740
Rodio, 643, 655 y ss.
  compuestos de, 648
  química de, 661-662
Rossini, F. D., 827
Rotación, 191-193
Rotación libre, 193
Rubí, 556
Rubidio, 532-545
  diagrama de la capa de carga, 534
  espectro, 544
  química del, 540
  sección transversal del ion, 537
Russel, Horace, Jr., 727
Rutenio, 644, 655 y ss.
  compuestos de, 648
  química del, 661
Rutherford, 31, 760, 765

Sacarosa, 727
Sal, 22
Samario, 647
Sanger, 738
Sauder, W. C., 827
Schroedinger, 66
Seaborg, 764
Segunda ley de la termodinámica, 343-363
  aplicaciones de, 360-363
  bases de, 343-345
  en el equilibrio, 360, 362-363
  exposición de, 345, 350
  relación con energía libre, 363-365
Seleniatos, 602
Selenio, forma alotrópica de, 624
  halogenuros, 605
  hidruros de, 603
  óxidos de, 603
  propiedades de, 584
  sales electropositivas, 607
Selenurio, 600 y ss.
Serie homóloga, 147
Series de radiactividad, 759
Sequióxido de nitrógeno, 609
Siderita, 657
Silano, 547
Silicatos, 228-231
Sílice, 675
  hidruros de, 675
  ligadura en compuestos de, 720
Símbolos atómicos, 22
  químicos, 83 y ss.
Símbolos nucleares, 36
Simetría electrónica, 531
Simetría de moléculas, 722
Sincrotón, enfoque fuerte, 760
Sistema aislado, 356
Sistema cgs, 771
Sistema coordinado, 771
  eje de, 771-772
Sistema inglés, 799
Sistema métrico, 799
Sistema termodinámico, 302
Sobrefusión, 259-260
Sobretono, 50
Soddy, 31
Sodio, 532-545
  cuosos, iones de, 460, 697
  compuestos de, 540
  diagramas de la capa de carga, 534
  localización, 539
  sección transversal del ion, 536
  termodinámica, de compuestos, 541
  usos, 539
Sol, 25, 757
  energía del, 757
Sólidos, 205 y ss., 667 y ss.
Sólidos amorfos (*ver* vidrios)
Solubilidad, 427-431
  efecto del pH en, 450 y ss.
  de mezclas, 437
  de sales, 428-430
  de sulfuros, 450, 454-455
Soluto, 272
Solución de sólidos, 686-687
  energía de, 231
  estructura de, 205 y ss., 667 y ss.
  presión de vapor, 257-259
Soluciones iónicas contra moleculares, 407-408
Sommerfeld, 58
Spinel, 236
Strasman, 757, 765
Stull, D. R., 727
Subcapas, 71 y ss.
Subgrupo de escandio, 643-644
Subgrupo de vanadio, 652 y ss.

Sublimación, de calor, 257-258
Sulfanilamida, 743
Sulfuro de hidrógeno,
  uso de análisis cualitativo, 452-453
Superconductividad, 651
Superóxidos, 540

Tabla periódica, 70-80
  grupos en la, 74 y ss.
  relaciones horizontales, 78 y ss.
  relaciones verticales, 80 ss.
Tablas termodinámicas, 823
Talco, 549
Talio, 553-559, 561-581
  compuestos de, 568
  localización, 566
  radio iónico, 554
  termodinámica, 577 y ss.
Tamaño de iones, 221
  del átomo, 18-19
  del núcleo, 19
Tántalo, 643, 652 y ss.
  compuestos de, 647
  química del, 652
Tecnicio, 643, 652 y ss.
Teluratos, 602
Teluro, 584
  formas alotrópicas de, 624
  haluros de, 605
  hidruros de, 605
  óxidos de, 603
  sales electropositivas de, 607 y ss.
Telururo, 600 y ss.
Temperatura, 577-580
  centígrada, 578-580
  escala Kelvin de, 579
  Fahrenheit, 578, 580, 781-782
Temperatura y presión estándar (TPE), 174
Teoría de Bohr, átomos de hidrógeno, 55-58
  energía de, 57
  espectro de, 57
  teoría ondulatoria en la, 66
Teoría cinética de los gases, 179-187
Teoría cuántica, 54-62
  de átomos de hidrógeno, 66
  de la actividad química, 73
  de elementos, 70-80
Teoría de Debye-Hückel, 296
Teoría del campo cristalino, 710-711
Teoría del núcleo de la gota de líquido, 750
Teoría de solubilidad, 268 y ss.
  para gases en gases, 269
  para gases en líquidos, 268-70
  para gases en sólidos, 268-270
  para sólidos en líquidos, 271 y ss.
  modelo para la, 271-272
Terbio, 647
Tercera ley de la termodinámica, 370-373
Termita, 557
Termoquímica, 323, 338
Termodinámica de aleaciones, 677-690
  pilas, f.e.m., 467
  leyes de *(ver* primera ley; segunda ley; tercera ley)
Termómetro de gas, 781-782
  de mercurio, 780-782
Testosterona, 743
Tetraborano, 691
Tetraclorocuprato, ion, 445
Tetraedrano, 143, 144
Tetrafloruro de xenón, 152
  estructura, 152, 153
Tetrationato, ion, 603
Thomsen, J. S., 727
Tierras raras, 641
Timina, 738, 739
Titanio, 643, 649
  compuestos de, 646
  química de, 649 y ss.
  punto de ebullición, 643
  punto de fusión, 643
  termodinámica, 653
Titanio, dióxido de, 649
  estructura de, 220
Tornasol, 527
TPE, 192
Trabajo, 765
  adiabático, 306, 318
  canal de, 305
  conversión en calor, 308, 782
  eléctrico, 309, 468
Trabajo eléctrico, 309, 468
  reversible, 305
Trabajo termodinámico, 305
Transistores, 567
Translación, 193
Trasmutación, 38, 760-761
Triadas, 655 y ss.
Trioles, 725-726
Trióxido de azufre, preparación de, 601-603
  estructura de, 226
  reacción de, 601 y ss.
Trióxido de nitrógeno, 609-610
Trióxido de xenón, 165
Tritio, 547
  producción de, 761
Tungsteno, 643, 653 y ss.
  compuestos de, 647
  química de, 653 y ss.

U.M.A. (Unidad de masa atómica), 37, 88
Unidades, cgs, 771, 799-801
  factores de conversión, 799, 800
  sistema inglés, 799
  sistema métrico, 799
Unidades de concentración, 274-275

Unidad electrostática, 25
Uranio, 22, 647-648, 757
  en la serie de actinio, 759
  compuestos de, 650
  fisión de, 757-759, 768
  serie radiactiva del, 759
Urey, H. C., 760

Valencia, 133-135
  ligadura por teoría en moléculas diatómicas, 101-104
  teoría en moléculas poliatómicas, 109-114
Valoración, 425
  ácido base, 425
  redox, 497-499
Vanadita, 653
Vanadio, 643, 652
  compuestos de, 646, 652
  química de, 652
  punto de ebullición de, 643
  punto de fusión de, 643
  termodinámica de, 664
van der Waals, 198
  constantes de 190
  ecuaciones de, 198-200
Van't Hoff, 139
  factor de, 294-296
Vapor sobreenfriado, 378
Vaporización isotérmica, 365
Variable, 782
  dependiente, 783
  independiente, 783
Vector, 771
  componentes de, 772
  magnitud, 772
Velocidad, 772
Velocidad *(ver* en velocidad de reacción),
Velocidad, componentes de, 183-184
Velocidad absoluta de reacción, teoría de, 515-518
Velocidad instantánea, 506
Velocidades de reacción en el equilibrio, 507-509
Velocidades de reacción:
  teoría de energía de activación, 511-512
  de catálisis, 518
  de reacciones heterogéneas, 524-525
  de reaciones en disolución, 523
  en el equilibrio, 514, 517
  energía afectiva, 514
  energía libre afectiva, 518
  factores estéricos en, 511
  teoría de la colisión, 510-514
  teoría del estado de transición, 515-518
Vibración, 189-191
Vida media, definición de, 42-43
Vidrios, 231
Vitaminas, 742
Volumen libre, 250-251

Wagman, D. D., 727
Walton, E. T. S., 757
Wells, A. F., 727
Werner, complejos de, 701
Whelland, G. W., 727
Wohler, 145
Wurtz, reacción de, 723

X, rayos, 126
Xenón, 638

Yodato, 593, 596
Yodo *(ver* también halógeno)
  complejos de, 599
  compuestos con halógenos, 598-599
  preparación de, 595
  sales electropositivas de, 599, 516
  oxidación, 597
  oxidación por ion tiosulfático, 496
Yost, D. M., 827

Zafiro, 556
Zircón, 651
Zirconio, 643, 649 y ss.
  compuestos de, 647
  química del, 649 y ss.
  termodinámica de, 653
Zwitterión, 615, 736

5 PUNTOS IMPORTANTES DE ESTA SEGUNDA EDICION

- Se ha eliminado la notación de diferencias finitas y en todo el texto se ha usado la notación del cálculo clásico.

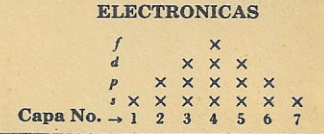
- Se le ha dado más énfasis al método inductivo que al deductivo, siempre que el espacio lo ha permitido.

- Se ha intentado utilizar el mínimo de temas eliminando la falsa erudición en provecho de la utilidad de las predicciones.

- El material de estudio se ha reordenado a fin de presentar antes la introducción al equilibrio iónico en solución, para facilitar el desarrollo de los cursos de análisis cualitativo o cuantitativo impartidos en el segundo semestre.

- Algunos temas se han cambiado de número de capítulo con objeto de explicarlos en forma más lógica y aminorar las repeticiones.

DIAGRAMAS DE ESTRUCTURAS ELECTRONICAS



H 1 1																	He 2 2
Li 3 2 1	Be 4 2 2											B 5 2 3	C 6 2 4	N 7 2 5	O 8 2 6	F 9 2 7	Ne 10 2 8
Na 11 6 2 2 1	Mg 12 6 2 2 2											Al 13 6 2 2 3	Si 14 6 2 2 4	P 15 6 2 2 5	S 16 6 2 2 6	Cl 17 6 2 2 7	Ar 18 6 2 2 8
K 19 6 6 2 2 2 1	Ca 20 6 6 2 2 2 2	Sc 21 1 6 6 2 2 2 2	Ti 22 2 6 6 2 2 2 2	V 23 3 6 6 2 2 2 2	Cr 24 5 6 6 2 2 2 1	Mn 25 5 6 6 2 2 2 2	Fe 26 6 6 6 2 2 2 2	Co 27 7 6 6 2 2 2 2	Ni 28 8 6 6 2 2 2 2	Cu 29 10 1 6 6 6 2 2 2 2 2	Zn 30 10 2 6 6 6 2 2 2 2 2	Ga 31 10 6 6 6 2 2 2 2 2	Ge 32 10 6 6 6 2 2 2 2 2	As 33 10 6 6 6 2 2 2 2 2	Se 34 10 6 6 6 2 2 2 2 2	Br 35 10 6 6 6 2 2 2 2 2	Kr 36 10 6 6 6 2 2 2 2 2
Rb 37 10 6 6 6 2 2 2 2 1	Sr 38 10 6 6 6 2 2 2 2 2	Y 39 10 1 6 6 6 2 2 2 2 2	Zr 40 10 2 6 6 6 2 2 2 2 2	Nb 41 10 4 6 6 6 2 2 2 2 1	Mo 42 10 5 6 6 6 2 2 2 2 1	Tc 43 10 6 6 6 6 2 2 2 2 1	Ru 44 10 7 6 6 6 2 2 2 2 1	Rh 45 10 8 6 6 6 2 2 2 2 1	Pd 46 10 6 6 6 2 2 2 2	Ag 47 10 1 6 6 6 2 2 2 2 2	Cd 48 10 2 6 6 6 2 2 2 2 2	In 49 10 2 1 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Sn 50 10 2 2 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Sb 51 10 2 3 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Te 52 10 2 4 6 6 6 6 2 2 2 2 2	I 53 10 2 5 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Xe 54 10 2 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2
Cs 55 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 1	Ba 56 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	La 57 10 10 1 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Hf 72 14 10 10 2 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Ta 73 14 10 10 3 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	W 74 14 10 10 4 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Re 75 14 10 10 5 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Os 76 14 10 10 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Ir 77 14 10 10 9 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Pt 78 14 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Au 79 14 10 10 1 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Hg 80 14 10 10 2 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Tl 81 14 10 10 2 1 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Pb 82 14 10 10 2 2 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Bi 83 14 10 10 2 3 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Po 84 14 10 10 2 4 6 6 6 6 2 2 2 2 2	At 85 14 10 10 2 5 6 6 6 6 2 2 2 2 2	Rn 86 14 10 10 2 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2
Fr 87 14 10 10 10 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 1	Ra 88 14 10 10 10 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2																

LANTANIDOS

Ce 58 2 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Pr 59 3 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Nd 60 4 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Pm 61 5 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Sm 62 6 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Eu 63 7 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Gd 64 7 10 10 1 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Tb 65 9 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Dy 66 10 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Ho 67 11 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Er 68 12 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Tm 69 13 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Yb 70 14 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Lu 71 14 10 10 1 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2

								He 2 2
			B 5 1 2 2	C 6 2 2 2	N 7 3 2 2	O 8 4 2 2	F 9 5 2 2	Ne 10 6 2 2
			Al 13 6 1 2 2 2	Si 14 6 2 2 2 2	P 15 6 3 2 2 2	S 16 6 4 2 2 2	Cl 17 6 5 2 2 2	Ar 18 6 6 2 2 2
Ni 28 8 6 6 2 2 2 2	Cu 29 10 6 6 2 2 2 1	Zn 30 10 6 6 2 2 2 2	Ga 31 10 6 6 1 2 2 2 2	Ge 32 10 6 6 2 2 2 2 2	As 33 10 6 6 3 2 2 2 2	Se 34 10 6 6 4 2 2 2 2	Br 35 10 6 6 5 2 2 2 2	Kr 36 10 6 6 6 2 2 2 2
Pd 46 10 10 6 6 6 2 2 2 2	Ag 47 10 10 6 6 6 2 2 2 2 1	Cd 48 10 10 6 6 6 2 2 2 2 2	In 49 10 10 6 6 6 1 2 2 2 2 2	Sn 50 10 10 6 6 6 2 2 2 2 2 2	Sb 51 10 10 6 6 6 3 2 2 2 2 2	Te 52 10 10 6 6 6 4 2 2 2 2 2	I 53 10 10 6 6 6 5 2 2 2 2 2	Xe 54 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2
Pt 78 14 10 10 9 6 6 6 6 2 2 2 2 2 1	Au 79 14 10 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 1	Hg 80 14 10 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2	Tl 81 14 10 10 10 6 6 6 6 1 2 2 2 2 2 2 2	Pb 82 14 10 10 10 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	Bi 83 14 10 10 10 6 6 6 6 3 2 2 2 2 2 2 2	Po 84 14 10 10 10 6 6 6 6 4 2 2 2 2 2 2 2	At 85 14 10 10 10 6 6 6 6 5 2 2 2 2 2 2 2	Rn 86 14 10 10 10 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2

ACTINIDOS

		Ac 89 14 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	Th 90 14 10 10 10 2 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	Pa 91 14 2 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2
U 92 14 3 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	Np 93 14 4 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	Pu 94 14 5 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	Am 95 14 6 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	Cm 96 14 7 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2
Bk 97 14 8 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	Cf 98 14 9 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	Es 99 14 10 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	Fm 100 14 11 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2	Md 101 14 12 10 10 10 1 6 6 6 6 6 2 2 2 2 2 2 2 2

QUIMICA FUNDAMENTAL

Donald H. Andrews y Richard J. Kokes

Una introducción novísima a la química moderna.- Esta es sin lugar a duda la mejor y más breve forma para describir a la QUIMICA FUNDAMENTAL de Andrews y Kokes. Es en algunos aspectos un texto revolucionario, además, su audaz y novel presentación de la química elemental representa una respuesta racional a las necesidades y demandas de la educación química del presente.

Debido a la presentación de la química dentro del marco de la mecánica cuántica y la termodinámica, el libro abarca una gran cantidad de material "difícil". A pesar de ello, la exposición es excepcionalmente clara y fácil de comprender. No se supone adiestramiento previo en química o física, y no se requieren conocimientos matemáticos más allá del álgebra de secundaria. Los autores desarrollaron su tema desde los cimientos, avanzando desde un repaso preliminar de los conceptos fundamentales y esenciales de la física y las matemáticas hasta las aplicaciones recientes en química inorgánica, orgánica y nuclear. Cada principio o concepto se desarrolla lógicamente a partir del material precedente, explicándolo totalmente, e ilustrándolo con ejemplos significativos.

En la QUIMICA FUNDAMENTAL se discuten los principios de la acción química desde el punto de vista de la termodinámica así como de la cinética. Estos principios no han sido explicados a expensas de la química actual, ya que se cubre cada uno de los temas asociados tradicionalmente con el primer año de química universitaria. En la perspectiva lograda mediante la estructura termodinámica, cinética y de mecánica cuántica, el estudiante encuentra que la química descriptiva cambia de un mero catálogo de hechos a una consecuencia lógica de los principios. Lo que es más, esta perspectiva hace posible incluir en la química descriptiva tales temas como la estructura de sólidos, las reacciones y estructura de iones complejos, la estructura y propiedades de metales y aleaciones, y reacciones en medios no acuosos, así como la química de los elementos.